

Tilbakeføring av fukt til tørt, tidligere vanntrukket og ubehandlet arkeologisk lær

En undersøkelse av effekt og resultat av ukontrollert tørking, gjenhydrering og konservering.

Marianne Sjølie



Masteroppgave i Gjenstandskonservering

Institutt for arkeologi, konservering og historie

Det humanistiske fakultet

Universitetet i Oslo

Vår 2011

Sammendrag

Masteroppgaven er en materialebasert oppgave hvor forskningsmaterialet er vanntrukket arkeologisk lær. Det regnes som svært viktig at slikt materiale ikke tørker før det er behandlet da tørkeprosessen fører til fysiske skader som krymping, stivhet og deformasjon. Dette resulterer i et materiale mer utsatt for videre nedbrytning og forringing av informasjonspotensialet. Her blir først effekten av tørkeprosessen undersøkt med fokus på hvilke skader dette påfører materialet. Deretter undersøkes muligheter for å gjenhydrere læret slik at det kan behandles med allment akseptert konserveringsbehandling.

Under oppgavens generelle metodikk beskrives og begrunnes valg av de eksperimentelle forsøk på gjenhydrering, valg av konserveringsbehandling og hvilke analysemetoder som benyttes for å undersøke tilstand og endring av denne i vanntrukket arkeologisk lær.

Forsøkene som skal utføres er svelling i vann, 0.001 M saltsyre, 0.01 M saltsyre, 0.001 M natriumhydroksid og 0.01 M natriumhydroksid. I teorikapittelet presenteres og forklares den teori som danner grunnlaget for forståelse av lær som materiale, dets fysiske og kjemiske oppbygning, fremstilling og nedbrytningsmekanismer. Karakteristikk ved vanntrukket arkeologisk lær og vanlige behandlingsmetoder for slikt materiale diskuteres. Her presenteres også de prinsipper som utnyttes for å tilbakeføre fukt til tørt lær gjennom svelleprosesser. De er osmotisk og lyotropisk svelling, og er kjent fra lærfremstillingen. I oppgavens praktiske del gjennomføres forsøk med ukontrollert tørking av lær og deretter forsøk på gjenhydrering. De gjenhydrerte prøvene skal videre behandles som vanntrukne med PEG 400 impregnering og frysetørking. Det gjøres undersøkelser og analyser på tre nivåer for å vurdere effekt av forsøkene; på makronivå, av fibernetverket og undersøkelse av kollagenets stabilitet.

Resultatene fra forsøkene viser at tørkeprosessen ikke fører til struktorkollaps i det aktuelle materialet og svelleforsøkene reverserer de negative effektene av tørkeprosessen på makronivå. Det er vanskelig å trekke slutninger om effekten av forsøkene på fibernivå da analysene gir enten svært homogene resultater eller viser store variasjoner. Det konkluderes med at alle forsøkene var vellykket i den forstand at de innførte ønsket endring til materiale, men at behandling med saltsyre og natriumhydroksid ikke er forenelig med konserveringsprinsippet om minimal inngripen og bevaring av materialer. Forsøket med vann ga tilsvarende resultater og kan være egnet til å gjenhydrere tørt, tidligere vanntrukket lær som har tørket uten behandling.

Forord

Masteroppgaven i gjenstandskonservering ble skrevet i løpet av våren 2011. Under arbeidet med oppgaven har jeg fått en unik mulighet til å fordype meg i det interessante og komplekse materialet vanntrukket arkeologisk lær. I tillegg til en grundig forståelse for materialet har arbeidet gitt meg viktige erfaringer om vitenskapelig forskningsmetode og prosess. Jeg har fått muligheten til å gjøre forsøk som ikke tidligere er utprøvd i denne sammenheng og håper at resultatene kan bidra til videre forskning innen konservering av vanntrukket arkeologisk lær. Det er flere som må takkes for uvurderlig hjelp gjennom prosjektet, først og fremst min veileder Universitetslektor Douwtje van der Meulen for trygg veiledning, konstruktiv kritikk og praktisk hjelp underveis. Jeg må også få takke:

- Inger Marie Egenberg, Førstekonservator ved Norsk Maritimt Museum for forskningsmateriale og hjelp underveis.
- Torunn Klokkernes, Konservator, for hjelp til innledende strukturering av oppgaven.
- Jeremy Hutchings, førsteamanuensis ved Konserveringsstudiet for innledende inspirasjon og veiledning.
- Mikkel Christensen, Stipendiat ved Konserveringsseksjonen, Kulturhistorisk Museum, UiO, for hjelp til å forstå kjemiens verden.
- Anne Håbu, Konservator ved Konserveringsseksjonen, UiO, for lån av utstyr.
- Åse Berre, Kjemilærer, for uvurderlig kjemihjelp de siste årene.
- De fantastiske konserveringsstudentene ved UiO, for enormt pågangsmot og smittende humør.
- Familie og venner for støtte og praktisk hjelp i hverdagen.
- Sist men ikke minst, de to mennene i mitt liv, Ted og Mats, for alt!

Innhold

1. Innledning.....	1
2. Generell metodikk	4
2.1 Det teoretiske grunnlaget	4
2.2 Forskningsmaterialet	5
Valg av eksperimentelle gjenhydreringsmetoder	6
2.4 Valg av avsluttende konserveringsmetode	7
2.5 Undersøkelser og analyse på materialet	8
2.5.1 Analyse av vanntrukket arkeologisk lær	9
2.5.2 Dokumentasjon og identifikasjon av forsøksmateriale	10
2.5.4 Undersøkelser av forskningsmaterialet på makronivå	12
2.5.5 Undersøkelse av fibernetverket.....	13
2.5.6 Undersøkelse av kollagenfibrenes stabilitet	15
3. Teori	17
3.1 Beskrivelse av skinn- og lærstruktur	17
3.2 Kollagenproteinets oppbygning	19
3.3 Garveprosessen.....	22
3.4 Vanntrukket arkeologisk lær	26
3.5 Nedbrytningsprosesser	26
3.6 Konservering av vanntrukket arkeologisk lær	30
3.7 Forholdet mellom vann og kollagen.....	33
3.8 Svelling av kollagen	34
4. Beskrivelse av praktiske forsøk.....	37
4.1 Kort beskrivelse av behandlingene	37
4.2 Preparering av testmaterialet	38
4.4 Gjennomføring av forsøkene.....	38
4.4.1 Forundersøkelser for å bestemme behandlingstid	39
4.4.2 Gjennomføring av eksperimentelle forsøk	40
4.4.3 Konserveringsbehandling av lærprøvene	40
4.3 Dokumentasjon, undersøkelse og analyse av forskningsmaterialet	41
4.3.1 Identifisering av forskningsmaterialet.....	41
4.3.2 Undersøkelse av forskningsmaterialet på makronivå.....	42
4.3.3 Undersøkelse av fibernetverket.....	43

4.3.4 Undersøkelse av kollagenfibrenes stabilitet.....	44
5. Resultat av forsøk og analyse.....	46
5.1 Dokumentasjon og identifisering av forskningsmaterialet.....	46
5.2 Resultat av svelleforsøk	48
5.2.1 Undersøkelse av forskningsmaterialet på makronivå.....	48
5.2.2 Undersøkelse av fibernettverket.....	51
5.2.3 Undersøkelse av kollagenfibrenes stabilitet.....	54
5.3 Analysekritikk og vurdering av valgte metoder	58
6. Konklusjon	59
6.1 Problemstilling 1: Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket arkeologisk lær?	59
6.2 Problemstilling 2: Er det mulig å gjenhydrere tørt lær for å behandle det som vanntrukket?	60
6.3 Vurdering av forsøksmetodenes egnethet innen konservering	61
Litteratur.....	62
URL:.....	67
Personlig kommunikasjon:.....	67
Vedlegg I: CARS	68
Vedlegg II. Dokumentasjonsbilder av lærprøvene i våt, tørr og behandlet tilstand.....	69
Vedlegg III. Omriss av lærprøvene	72
Vedlegg IV: Oversikt over vektendring gjennom prosjektet	73
Vedlegg V: Referansebilder av narvmønster	74
Vedlegg VI: SEM bilder	75
Vedlegg VII: SEM-EDS.....	77

Figurer:

Figur 1: Oversikt over skinnstruktur	18
Figur 2: Peptidbinding.....	19
Figur 3: Kollagenmolekylet	20
Figur 4: Fremstilling av a: tørr kollagen, b: våt kollagen, c: svellet kollagen.....	21
Figur 5 Bilde av narven til forskningsmaterialet.....	46
Figur 6: Resultat fra CARS analyse.	50
Figur 7: Oversikt over fukttap.	52
Figur 8: Oversikt over pH-målinger.....	55
Figur 9: Oversikt over krympingstemperatur for ulike garvemetoder	56
Figur 10: Gjennomsnitt av resultatene fra krympingstemperaturanalyse	57

Om ikke annet er nevnt er fotografier, tabeller og grafer fremstilt av undertegnede.

1. Innledning

Organisk materiale nedbrytes som en naturlig del av kretsløpet men kan bevares under særegne klimatiske forhold som svært tørt funnmiljø, i permafrost eller i vanntrukket funnkontekst. Sistnevnte innebærer funn gjort i hav, elver, innsjøer, myr og i jorden under grunnvann nivå. Det er lær fra vanntrukket kontekst som skal behandles i denne oppgaven. Vanntrukket arkeologisk lær defineres som lær fra anaerobt og vått funnmiljø hvor vann fyller alle porerom mellom fibernetverket (Malea and Watkinson 1999:249). Grad av bevaring er høyst varierende og avhenger av flere forhold som skal diskuteres i denne oppgaven. Vanntrukket arkeologisk lær er et komplisert materiale innen konservering, på grunn av de mange faktorer som har påvirket og påvirker dets egenskaper og tilstand. I første omgang dreier det seg om råmaterialets egenskaper og prosessene som omdanner dette til lær. Deretter vil bruk og slitasje påvirke lærets tilstand, før deponering i anaerobt vannfylt arkeologisk kontekst vil føre til ytterligere endringer i læret. Utgravning vil forstyrre det bevarende funnklimaet og som kan føre til kritiske endringer i materialet, det er her konservering av læret begynner. Det er derfor en vanskelig oppgave å forstå det arkeologiske lærets fysiske og kjemiske tilstand, og hvordan materialet vil påvirkes av behandling etter utgravning.

Hensikten med konservering av vanntrukket arkeologisk lær er å stabilisere gjenstanden ved å fjerne overskuddsvann mens størrelse og form beholdes, fortrinnsvis med minst mulig inngripende metoder. Videre er det ønskelig å tilføre eller beholde materialets fysiske styrke, fleksibilitet og toleranse for klimasvingninger, slik at gjenstanden kan håndteres, undersøkes og oppevares i normale lagrings- og utstillingsforhold (Cameron *et al.* 2006:248). Innen konserveringslitteraturen gjentas viktigheten av at vanntrukket arkeologisk lær ikke må tørke ut før behandling da læret vil krympe, bli stivt og deformert. Effekten er en konsekvens av vannets sterke kapillærkrefters påvirkning på lærstrukturen under tørkeprosessen (Cameron *et al.* 2006:248; Carlsson 1980:166; Peacock 2001:13). Dessverre hender det at vanntrukket arkeologisk lær tørker ut før det behandles av konservatorer. Det beskrives sjelden i konserveringslitteraturen men nevnes av Carlsson og Volken (Carlsson 1980:173; Volken 2001:42). Det er også et faktum jeg har fått bekreftet gjennom korrespondanse med konservatorer fra Norge, Sverige og Danmark. Årsaken er ofte uheldige oppvaringsforhold før det er mulig å konservere læret. Resultatet er at læret trolig ikke tåler fluktuerende klimaforhold og er uegnet til utstilling og forskning på grunn av forringelse av informasjonspotensialet.

Hensikten med denne oppgaven er å utføre innledende undersøkelser på et område som er svært lite belyst innen arkeologisk konservering. Dette ved å undersøke behandlingsmuligheter for lær som har tørket uten behandling. Det er ikke funnet at det er publisert noen tilsvarende undersøkelse om behandlingsforsøk. Det som finnes i litteraturen bærer preg av en ad hoc tilnærming uten forankring i forskning på området. Problemstillingen er todelt og er som følger:

1. Hvordan påvirker tørkeprosessen det vanntrukne læret?
2. Er det mulig å gjenhydrere tørt lær for å behandle det som vanntrukket?

En viktig premiss for å svare på problemstillingene er en grundig forståelse av lær som materiale, hva som er karakteristisk for vanntrukket arkeologisk lær og vanlig konserveringsbehandling av slikt materiale. Oppgaven skal svare på problemstillingen ved innledningsvis å studere litteratur som beskriver lærets oppbygning, fremstilling, nedbrytning og konservering. Litteraturen om historisk lær, lærteknologi og kjemi vil hovedsakelig danne grunnlaget for forståelsen av materiale- og nedbrytningsprosesser. Siden konserveringslitteraturen om arkeologisk vanntrukket lær fortrinnsvis omhandler empiriske studier om behandlings- og analysemetoder vil den danne grunnlaget for valg av konserveringsmetode. Det skal gjøres praktiske forsøk ved å lufttørke vanntrukket lær for undersøkelse og videre behandling. Prinsipper benyttet i lærfremstillingprosessen vil benyttes for å forsøke å reversere de negative effektene av tørkeprosessen. Med bakgrunn i studier gjort på analyser av nedbrytning og denaturering av arkeologisk lær, historisk lær og pergament velges metoder som skal belyse tilstand og endringer i forskningsmaterialet gjennom prosjektet.

Norsk Maritimt Museum bidro med forskningsmateriale i form av vanntrukket arkeologisk lær og det ble gitt tillatelse til å utføre inngrep i form av oppdeling, eksperimentelle forsøk og prøveuttagning uten hensyn til påvirkning på materialet. Oppgaven må leses som et forsøk på å belyse et felt innen konservering som er viet lite oppmerksomhet, hvor målet er å kunne gjøre videre anbefalinger om de eksperimentelle metodene valgt i forsøkene. Det innebærer at resultatene ikke vil føre til en ferdig utviklet metode for å håndtere tørt ubehandlet materiale innen konservering, men kan gi resultater som kan føre forskning innen feltet et skritt videre. Resultatene vil ikke danne grunnlag for statistisk gyldige slutninger da mengde forskningsmateriale og tiden til å analysere dette er begrenset. Oppgaven må derfor leses som en kasusstudie om lær som vil behandles med eksperimentelle forsøk.

Nedenfor skal først metoder benyttet i oppgaven presenteres og begrunnes. Deretter følger en teoretisk fremstilling over informasjonen som regnes som vesenlig i forhold til forståelse av materialet og de forsøk som skal utføres i det påfølgende kapittelet. Der skal de praktiske fremgangsmetoder beskrives, før resultater presenteres og diskuteres. Avslutningsvis vil resultatenes relevans og betydning for å besvare problemstillingene diskuteres.

2. Generell metodikk

Her skal den generelle metode som benyttes for å besvare problemstillingene diskuteres. Bruk av aktuell litteratur vil danne grunnlaget for å forstå lær som materiale og hvilke egenskaper som beskriver vanntrukket arkeologisk lær. Litteratur vil også benyttes for å beskrive de teoretiske effekter av ukontrollert tørking av vanntrukket arkeologisk lær, og muligheter for å gjenhydrere og konservere tørt lær. Det skal utformes noen eksperimentelle forsøk som tar sikte på å svelle tørt lær for å innføre fukt i strukturen slik at læret igjen kan betegnes som vanntrukket. Forsøkene baseres på kjente prinsipper om osmotisk og lyotropisk svelling anvendt i lærfremstilling. Valg av konserveringsbehandlingen som skal avslutte forsøkene på det gjenhydrerte materialet baseres på vanlige metoder diskutert i litteratur og egne tidligere erfaringer. Valgt metode benevnes som vanlig konserveringsbehandling. Analysemetoder som anses som relevante i forhold til undersøkelsen og dokumentasjon av effekt av tørking, gjenhydrering og konserveringsbehandling skal beskrives og valget skal begrunnes. Praktisk bruk av analysemetodene vil svare på problemstillingene: Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket lær? Og: Er det mulig å gjenhydrere lær for å behandle det som vanntrukket? Noe teori vil presenteres underveis der det anses som nødvendig for forståelsen av metodevalg, ellers henvises leseren til teorikapittelet for utdyping av prosessene beskrevet.

Siden målet med konservering av vanntrukket arkeologisk lær er å bevare form, størrelse og fleksibilitet skal disse kriteriene vurderes gjennom prosjektet. Dette blir beskrevet som undersøkelser på makronivå og omhandler synlige og følbare endringer i materialet.

Undersøkelser på mikronivå vil vurdere fiberstrukturen og fiberstabilitet, det vil si det som ikke er tydelig på makronivå men fortsatt vil påvirke egenskapene og tilstand i læret. Begrepet tilstand brukes om to forhold som innvirker på hverandre. Det første er de fysiske egenskaper som vanntrukket, tørrhet, fleksible og lignende, mens det andre er tilstand som betegnelse på bevaring og nedbrytning. Med forsøk menes her den praktiske prosedyre som er satt opp for å undersøke og besvare problemstillingene. Heretter vil materialet beskrives som vanntrukket lær, begrepet arkeologisk vil i hovedsak ikke tas med men gjelder fortsatt.

2.1 Det teoretiske grunnlaget

Første trinn for å svare på problemstillingene er å utføre en grundig litteraturundersøkelse. Konserveringslitteratur om arkeologisk lær er ofte kasusstudier og empirisk undersøkelser, som omhandler valg og utvikling av konserveringsbehandlinger, og i senere tid analyse for å

vurdere metodene. For å skaffe en grundig forståelse av de fysiske og kjemiske egenskapene til lær som materiale må derfor også annen litteratur konsulteres. Konserveringslitteratur om kollagenkjemi, garvemetoder og nedbrytning blir regnet som mest relevant å bruke da den er direkte vinklet mot det aktuelle materialet og prosesser. I tillegg er det beskrevet på en forståelig måte, kontra litteratur om kollagenkjemi som ofte er svært komplisert og om prosesser det ikke er rom for å komme inn på her. Det blir i tillegg benyttet litteratur fra lærfremstilling og generell kjemi for å forstå forsøkene som skal utføres i prosjektet. Den innledende informasjonen om mulige metoder for å svelle kollagen kom fra en rekke forskningsartikler fra ”British Leather Manufacturers Research Association”, en organisasjon som ikke eksisterer i dag, men som publiserte en rekke studier om emnet fra 1920-tallet. Det meste av materialet er ikke direkte anvendt i oppgaven men de førte informasjonsinnhentingen videre til andre kilder som var mer direkte overførbare. Informasjonen som danner grunnlaget for forståelse av lær som materiale ble hentet fra litteratur som anses som korrekt da de er skrevet av personer med høy kompetanse om temaet, og som gjennomgående har blitt referert til i konserveringslitteraturen.

2.2 Forskningsmaterialet

Forskningsmaterialet er en vanntruknet lærgjenstand utgravd i Bjørvika i 2004, i forbindelse med Operaprojektet. Området ble tidligere kalt Bjørvikautstikkeren og ligger ved Akerselvas utløp. Utstikkeren var et resultat av utfylling i sjøen med blant annet sagflis fra sagene oppover Akerselva som pågikk fra ca. 1770. Mye av det arkeologiske gjenstandsmaterialet som ble utgravd kan regnes som utfyllingsmateriale til utstikkeren. De eldste funnene er antagelig fra tidlig 1700-tallet og stammer fra nivået under utfyllingen. Det aktuelle forskningsmaterialet og de fleste andre funnene stammer fra sen 1700- og 1800-tallet. (Trond Engen 2011, personlig kommunikasjon). Det er usikkert hva gjenstanden har vært men materialet er relativt stort, og størrelsen på materialet gir en unik mulighet til å velge ut et område hvor forskningsmaterialet skal skjæres fra, og deretter deles opp i mindre prøver. Kriteriet for valg av materiale er nettopp at alle prøvene som skal behandles kommer fra samme opphav, det vil si fra samme råmateriale, påvirket av de samme garve- og bruksprosesser og fra samme funnkontekst. Alle lærprøvene kommer fra et homogent utseende område midt i læret som gir likest mulig utgangspunkt. Det blir brukt én større prøve, 3x5 cm, for hvert forsøk, med unntak av behandling med vanlig konserveringsmetode hvor det blir brukt to prøver. De store prøvene skal brukes til å gjøre undersøkelser på

makronivå gjennom forsøkene. I tillegg skal det følge med tre mindre prøver per store prøve i hvert forsøk til bruk i analyser på mikronivå. Slike analyser er ofte destruktive og prøveuttak gjør at det er uvesentlig å gjennomføre undersøkelser på makronivå på disse.

2.3 Valg av eksperimentelle gjenhydreringsmetoder

Hensikten med forsøkene er å reversere den negative endringen i læret innført gjennom ukontrollert tørking. I litteraturen beskrives denne endringen først og fremst gjennom krymping, tap av fleksibilitet og mulig kollaps av fiberstrukturen (Cameron *et al.* 2006:248; Ganiaris *et al.* 1982:12). Forsøkene gjøres på lær som skal tørkes ukontrollert i romtemperatur, og tørke til vekten stabiliseres, for deretter å gjenhydreres. Det antas at en slik tørkemetode, og grad av tørrhet i læret, er representativt for vanntrukket lær som tørker ut før behandling. Målet med gjenhydrering av tørt lær er å finne en metode for å innføre vann i lærstrukturen som siden kan erstattes med et impregneringsmiddel før frysetørking. Teorier om osmotisk og lyotropisk svelling skal benyttes for å forsøke å svelle læret slik at det tar inn vann igjen, og dermed reverserer krymping og gjenopprette fleksibilitet. Svellemekanismene er kjent fra lærframstilling, og kjemikaliene som benyttes har vært brukt i framstillingsprosessene. I praksis vil dette gjøres ved å plassere prøvene i destillert vann og i fortynnede saltsyre- og natriumhydroksidløsninger med ønsket pH. Teorien bak mulig gjenhydrering med vann hentes fra teori om fuktinnhold i lær og fra teori om svelling, se kapittel 3. for utdypning. Da det i litteraturen oppgis mest svelleffekt ved pH 2 og 12 må kjemikaliene fortynnes til løsninger med nevnte pH. I tillegg skal det gjøres forsøk med litt svakere løsninger, pH 3 og pH 11, for å se om resultatet av gjenhydreringsprosessen endres. For å finne ut hvor lenge lærprøvene skal behandles blir det utført forundersøkelser på forskningsmaterialet. Behandling av lær med sterke syrer og baser strider mot konserveringsprinsippet om minimal inngripen, og kan vanskeliggjøre videre analyser av materialet. Det etiske aspektet ved forsøkene skal ikke diskuteres her og avgjørelsen om å utføre slike forsøk begrunnes med at det i forskningssammenheng er interessant å undersøke hvordan materialet påvirkes. Spesielt kan forskjell i effekt mellom svelleforsøk med nevnte kjemikalier og vann være av interesse, da behandling med vann ikke vil innføre nye og potensielle skadelige kjemikalier til det aktuelle læret.

2.4 Valg av avsluttende konserveringsmetode

Det velges en konserveringsbehandling for vanntrukket lær som er vanlig å bruke blant konservatorer i dag. Det ble sendt ut et spørreskjema til flere museer og konserveringsinstitusjoner i Norge for å finne ut om de metoder som velges i praksis er de samme som diskuteres i konserveringspublikasjoner. Det var ikke mange som svare, og av de få som svarte var det ingen som arbeidet med konservering av vanntrukket lær i dag. Informasjon om de ulike behandlinger er derfor hentet fra publisert konserveringslitteratur og fra samtale med konservator Anders Helseth Nilsson fra Kulturhistorisk Museum, UiO. Hensiktet med å velge en konserveringsmetode som er aktuell i dag er å skape et grunnlag for sammenligning mellom de gjenhydrerte prøvene og kontrollprøver. Sistnevnte er vanntrukket lær som behandles med vanlig konserveringsbehandling, og det antas at resultatet fra behandlingene kan benyttes som standard for ønsket resultat. Behandlingen skal gi et lær som har tilfredsstillende form, fleksibilitet, motstand mot innendørs klimaendringer og stabilitet over tid. Sistnevnte to egenskaper skal ikke undersøkes her. Det fremgår fra litteraturen at konserveringsmetodene som benyttes for vanntrukket lær ved de ulike institusjonene er et resultat av empiriske gode erfaringer. Sammenligning av metoder foregår også ofte på et subjektivt grunnlag, noe som kan føre til usikkerhet om behandlingers effekt. Som det fremgår i teorikapitlet nedenfor er det vanlig å behandle vanntrukket lær først med et impregneringsmiddel som skal virke smørende og gi støtte til strukturen, for deretter å frysetørke læret. Den konserveringsmetoden som skal brukes på det vanntrukne og gjenhydrerte lær er impregnering med PEG (Polyetylenglykol) 400 etterfulgt av frysetørking. Valget begrunnes med egne gode erfaringer med metoden ved en tidligere anledning, og støttes av et annet studiekulls tilsvarende erfaringer. Det fremgår i litteraturen at det er en god metode (se teorikapittel) og en metode som har vært benyttet på KHM de senere år med gode resultater (Anders Helseth Nilsson, personlig kommunikasjon). Prosenten av PEG 400 i vann er omdiskutert, men her blir 30 % valgt på grunn av overnevnte årsaker. Behandlingstid i frysetørkemaskinen vil bestemmes etter innledende forundersøkelser som beskrives under 4.4.1.

2.5 Undersøkelser og analyser på materialet

For å svare på problemstillingen: Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket arkeologisk lær? Og: Er det mulig å gjenhydrere tørt lær for å behandle det som vanntrukket? må det utføres praktiske forsøk hvor læret tørkes og forsøkes gjenhydreres. For å forstå endringer og resultater av de forskjellige forsøk må det gjøres grundig undersøkelse og analyse av materialet før og etter. På grunn av påvirkningen fra den arkeologiske konteksten på læret regnes analyser av vanntrukket arkeologisk lær som problematisk. Med det menes de analyser som gjøres på mikronivå, om kjemisk og strukturell stabilitet. Undersøkelser av læret på makronivå består for det meste av enkle fysiske vurderinger som regnes som uproblematisk.

Før forsøkene startes skal lærematerialet dokumenteres og analyseres for å samle kunnskap om forskningsmaterialet, og for siden å kunne undersøke hvordan forsøkene har påvirket læret. Beskrivelse av hva som skjer i læret på makro og mikronivå skal teoretisk presenteres under teorikapittelet mens forsøket skal belyse prosessen. Forsøksprosessen består av fire trinn som må analyseres og evalueres for å kunne svare på problemstillingene;

- Det første trinnet er materialets tilstand før forsøkene starter. Dette vanntrukne læret har vært oppvart kaldt og vått etter utgravning i 2004.
- Trinn to er ukontrollert lufttørking av prøver fra det vanntrukne læret som skal illustrere utilsiktet tørking i praksis.
- Trinn tre er forsøk på gjenhydrering av de tørre prøvene hvor intensjonen er videre konservering av materialet fra vanntrukket tilstand. Her skal det blant annet brukes en syre og en base, så det må samtidig undersøkes hvordan bruken av disse påvirker læret. Det gjøres ved å behandle vanntrukne prøver med de samme kjemikaliene som brukes på de tørre prøvene. Disse kalles kontrollprøver.
- Trinn fire er den avsluttende konserveringen av gjenhydrerte prøver med vanlig konserveringsbehandling. Her skal også vanntrukne prøver som ikke har vært tørre behandles på samme måte. De konserverte prøvene fra sistnevnte materiale er kontrollprøver som skal representere et resultat som innen konservering ansees som akseptabelt for slikt materiale.

Det er satt sammen flere analysemetoder som til sammen regnes som vesentlige for å undersøke materialet og påvise endringer påført gjennom forsøkene. De samme metodene skal brukes før forsøkene, etter tørking og etter avsluttende konservering, og resultatene skal vurderes hver for seg og satt opp mot hverandre. Ved undersøkelse av tilstand til det opprinnelige vanntrukne materialet eller effekt av tørking på lær skal ikke alle prøver før tørking og etter tørking undersøkes. Det gjøres analyser på én vanntrukket prøve og én tørr prøve som skal representere de ulike stadiene. Først skal analyser på vanntrukket lær diskuteres i forhold til påvirkningen av funnmiljø og hvilken betydning denne påvirkningen har for forståelse av materialet her.

2.5.1 Analyse av vanntrukket arkeologisk lær

Analyser av vanntrukket lær har blitt beskrevet som problematisk og komplisert, og det har vært fremsatt beskyldninger om at lite forskning er gjort på emnet på grunn av dette, og for at behandlingsvalg har vært ansett som mindre kritisk i forhold til andre materialer (Suenson-Taylor og Sully 1996:157). Det må derfor vies et avsnitt her før valgte analysemetoder begrunnes. I løpet av den tid hvor vanntrukket lær har blitt aktivt konservert, som ifølge Jensen er godt over 100 år, har det vært lite utvikling av analysemetoder og en vitenskapelig tilnærming til materialet (Jensen 1987:128). Særlig blir dette tydelig i forhold til utviklingen av analyser til bruk på historisk lær, hvor det er ansett som en del av konserveringsprosessen å undersøke hvilken garvemetode som har blitt brukt og grad av nedbrytning i læret (Thomson 2006b). Det samme er ikke tilfellet for konserveringen av vanntrukket lær (Jensen 1987:128; Malea and Watkinson 1999:249). Behandlingen som benyttes er heller et resultat av konserveringsinstitusjonens empiriske erfaring med konservering av vanntrukket lær, og samme metode benyttes ofte på alt slikt materiale. En årsak til den manglende bruken av analysemetoder på vanntrukket lær er at det ofte er komplisert. Lærets struktur er ofte kontaminert og impregnert med jord, mineraler og salter fra deponeringsmiljøet som vanskeliggjør analyser, i tillegg til at garvestoffene kan være utvasket (Brickley 1991:23; Jensen 1987:129; Malea and Watkinson 1999:249). Men selv om analyser kan være vanskelig er det fullt mulig. Flere fremmer bruken av enkle fysiske og ofte subjektive tester (Larsen *et al.* 1996:113-120; Malea and Watkinson 1999:249; Suenson-Taylor 2001:1-7; Suenson-Taylor og Sully 1996:158), og ifølge Jensen kan resultatene av undersøkelser av fleksibilitet, farge, tekstur, flekker, lukt og styrke benyttes for å trekke slutninger om lærets fysiske og kjemiske tilstand (Jensen 1987:129). Det har også blitt mer fokus på å bruke objektive

vitenskapelige analyser på vanntrukket lær for å vurdere behandling i senere tid, som SEM (Wallace 1996; Wiesner og Krekel 2007), FTIR (Godfrey og Kasi 1998), ED-XRF (Hovmand 2001; Hovmand og Jones 2001) og Krympingstemperaturanalyse (Larsen *et al.* 1993; Larsen 1999).

Ved valg av analysemetoder som skal benyttes i prosjektet var det vesentlig å sette sammen en prosedyre som dekket de ulike aspektene ved læret. I tillegg måtte tids- og ressursbegrensning tas med i betraktningen, og grad av objektivitet over resultatene. Av de mer kompliserte analysemetoder nevnt ovenfor skal det her benyttes våtkjemiske tester på prøveuttak, SEM analyse og krympingstemperaturanalyse. Det skal kort nevnes noen metoder som velges bort og hvorfor. Av de enklere analysene skal det ikke gjøres fargeanalyse eller fiberanalyse. Farge skal ikke vurderes siden det er umulig å si hvordan fargen kan reflektere tilstand. Fargen kan være påvirket av en mengde faktorer, og selv om det tradisjonelt har vært et ønske om at læret bør være lysere etter behandling (Ganiaris *et al.* 1982:12) vil ikke dette vurderes her. Analyse av fibersammenheng viser grad av nedbrytning gjennom undersøkelse av fibersammenheng etter metode utviklet av Larsen og benyttes på tørre fibre (Larsen *et al.* 1996:113-121). Her er det ønskelig å benytte metoder som også kan analysere fibre mens de er våte. I tillegg ble det informert om en annen metode for bruk på våte fibre av Larsen (Larsen, personlig kommunikasjon) hvor vurdering av fibernedbrytningskarakteristikker gjøres i mikroskop. På grunn av vanskeligheter med å få tatt bilder av fibre som skal analyseres ble metoden valgt bort siden resultatene fikk lite gyldighet. Av mer kompliserte instrument analyser ble det valgt å ikke utføre FTIR og aminosyreanalyse på grunn av behovet for ekstern kompetanse til utførelsen og tolkning. ED-XRF instrument er tilgjengelig men siden det benyttes til å oppdage tyngre elementer enn organisk ble det valgt bort, da mineralproblematikken i vanntrukket lær ikke er i fokus her.

2.5.2 Dokumentasjon og identifikasjon av forsøksmateriale

Forsøksmaterialet skal undersøkes før forsøkene starter. Det skal benyttes metoder som vanligvis brukes ved konservering av vanntrukket arkeologisk lær som beskrevet i teorikapittelet. Siden det her er viktig å få en grundigere forståelse av materialet for å forklare tilstand og endringer av tilstand underveis i prosjektet må flere metoder tas i bruk. Det er vanlig praksis å dokumentere form og størrelse på vanntrukket arkeologisk lær ved tegning, da lær ofte krymper i forbindelse med behandling (Cronyn 1990:273). I noen tilfeller omfatter

det å tegne opp omrisset av gjenstanden i forhold 1:1, ofte i forbindelse med rensing av jord og leire under rennende vann, og andre ganger kan det innebære grundigere tegning med detaljer av gjenstanden, se Goubitz (1983) og Erlandson (1980) for forslag til standard for tegning. En grunn til at tegning foretrekkes fremfor fotografering er at det kan være vanskelig å få gode bilder av en våt og mørk gjenstand. Her skal de oppdelte lærprøvene dokumenteres ved opptegning av omriss og brukes til videre sammenligning i arbeidsprosessen som beskrevet nedenfor for å vurdere hvordan tørking, gjenhydrering og konserveringsbehandling påvirker lærrets størrelse. I tillegg skal lærprøvene dokumenteres med fotografering. Selv om det ansees som unødvendig i vanlig konserveringsprosedyre vil det med godt lys og fjerning av det ytterste vannet med tørkepapir kunne gi gode dokumentasjonsbilder. Det ansees som uvesentlig å måle prøvene med skyvelære etter at omrisset er tegnet opp. Ifølge Ibbs (1990) vil målinger utført med skyvelære på prøver mindre enn 10 cm være lite nøyaktige og kan ikke sammenlignes prosentvis (Ibb 1990:7). De vanntrukne lærprøvene skal videre veies. Vekt er en måte å kontrollere tap og opptak av fukt i de ulike forsøk. Vekt, omriss og fotografering skal derfor i tillegg til å fungere som innledende dokumentasjon, benyttes for å vurdere endringer som påføres læret av de ulike forsøkene.

Identifikasjon av lærrets opphavsdyr er med på å danne en helhetlig forståelse av læret som forskningsmateriale og er viktig for tolkningen av SEM bilder siden vinkel, tetthet og mulig strukturell diskontinuitet er artsvhengig (Wallace 1996:138). Fiberbuntene som danner læret fibernettverket er vevd sammen i en tredimensjonal vev, og fiberbuntene er tykkere og tynnere på ulike deler av dyrets hud. I tillegg til dette har hvert dyr en ensartet narvstruktur (Haines 1981:1). Mønsteret som undersøkes i narven er tomme hårsekker. Siden det er forskjeller på pels/hårsekkens størrelse, tetthet og distribusjon mellom de ulike dyr kan mønsteret brukes for å identifisere dyrearten (Haines 1981:9). Det gjøres ved å studere læret under stereomikroskop og finne mønsteret i narven. Funn sammenlignes med referansebilder fra Haines (1981), Hansen (1980) og egen referansesamling gitt av konservator Theo Sturge.

Garvemetode vil påvirke lærets egenskaper og det er derfor interessant å identifisere garvemetode. Siden læret er fra en periode hvor det fortrinnsvis ble garvet med vegetabiliske garvestoffer (Jensen 1987:128, Volken 2001:38) og det trolig kun er vegetabilskgarvet lær som bevares ved deponering i vanntrukket kontekst (Botfeldt og Hovmand 2007:25, Volken 2001:38), vil det gjøres forsøk på å identifisere vegetabiliske garvestoffer i læret med våtkjemisk prøveuttak. Ifølge Thomson kan garvemetode forholdsvis enkelt bedømmes etter

lærrets farge og struktur av en erfaren konservator (Thomson 2006:58), men denne metoden gjelder trolig historisk lær.

2.5.4 Undersøkelser av forskningsmaterialet på makronivå

Alle store lærprøver skal undersøkes og dokumenteres ved fotografering, tegning av omriss og vekt som beskrevet ovenfor under 2.3.2. Metodene vil dokumentere endringer i materialet gjennom forsøkene og vil vise effekten av tørking, gjenhydrering og konservering på makronivå. De fleste analysemetodene valgt skal som nevnt utføres før, etter tørking og etter konservering, men omriss og vekt vil i tillegg gjøres etter gjenhydrering. I tillegg skal det gjøres en visuell vurdering av lærrets tilstand før og etter forsøk og behandling for å sammenligne prøver som har blitt utsatt for ulike behandling mot hverandre. Det skal gjøres med CARS metoden,

Sully og Suenson-Taylor har satt sammen en metode for å systematisere visuelle vurderinger av tilstand til vanntrukket lær. Metoden standardiserer konservatorens vurderinger av tilstand til et kvantitativt poengsystem som skal gi statistiske gyldige resultater, og metoden er basert på allerede etablerte medisinske metoder. Metoden skal ikke være tidkrevende og kan utføres samtidig som innledende rensing av materialet (Suenson-Taylor og Sully 1996:158-160). Metoden bruker "Criteria Anchored Rating Scale" eller CARS for å gjøre visuelle vurderinger av gjenstander mest mulig objektive. Tilstandskategoriene er tilpasset vanntrukket lær som gjør at behandlingseffekt kan vurderes, se vedlegg 1. Siden læret vurderes opp mot gitte beskrevne kategorier kan objektiviteten maksimeres (Suenson-Taylor 2001:3). Her skal det brukes en forenklet versjon tilpasset dette prosjektet, og forståelse og endringer av kategoriene er beskrevet under 4.3.2. Dokumentasjonsfotografiene kan til en viss grad benyttes for å etterprøve resultatene. Hver av de store lærprøvene vil få en poengverdi ved vurdering før og etter gjennomført behandling, hvor høy verdi tyder på god tilstand og motsatt for kraftig nedbrutt lær. En upublisert protokoll om bruk og gjennomføring av analysen skrevet av Suenson-Taylor og Sully er tilgjengelig fra D. Sully, og denne ble brukt til støtte i vurderingene.

2.5.5 Undersøkelse av fibernettverket

I konserveringslitteraturen beskrives det hvordan fibernettverket eller lærstrukturen kan kollapse som følge av tørkeprosessen. Endringen har i noen tilfeller blitt beskrevet som irreversibel (Cameron *et al.* 2006:246). Det skal undersøkes i hvilken grad strukturen kollapser på grunn av tørking, og om det er mulig å åpne strukturen igjen gjennom gjenhydrering. Fibernettverket kan studeres direkte gjennom SEM (scanning electron microscopy) analyse eller indirekte gjennom analyse av fuktinnhold.

SEM analyse gir et fotografisk bilde som dannes ved at en kilde bombarderer prøveoverflaten med en stråle av elektroner i vakuum. Prøven reflekterer elektroner som så måles av en detektor. Bildet fremstår i sort/hvit hvor de lysere områdene representerer materialer med høyere tetthet enn mørkere områder. Prøver kan forstørres 100 000 ganger og kan gi et detaljert tredimensjonalt topografisk bilde av overflaten. SEM brukes ofte sammen med EDS (Energy Dispersive Spectra) som kan analysere elementer i prøven. Analysen viser grunnstoffene i prøven og fungerer derfor bedre på uorganiske enn organiske elementer (Stuart 2007:91-95). For dette prosjektet skal SEM analyse og bildetagning foregå på Naturhistorisk Museums laboratorium. Maskinen der er en LVSEM, det vil si Low Vacuum-SEM, som gjør det mulig å analysere prøver ved høyere trykk og egner seg derfor bedre til skjøre prøver. Prøven trenger ikke å dekkes med et ledende belegg som kan forstyrre EDS-analysen og den kan være våt (Stuart 2007:92-95). Bilder skal tas av lærets tverrsnitt for å studere om det er mulig å se endringer i lærstrukturen som kan reflektere de ulike behandlingers påvirkning. I tillegg skal det forsøkes å identifisere kontaminerende partikler i læret. Det skal ikke gjøres analyse rett etter gjenhydrering men etter avsluttende konservering. Dette fordi analysing av vått lær er mer komplisert og tidkrevende da prøven må være mindre, ikke kan støttes opp for å få et tverrsnitt og det kan kun gjøres en analyse av gangen. Ved analyse av tørt materiale kan prøvene være større, kan støttes mot en pinne inne i kammeret og flere prøver kan analyseres per gang. SEM bildene skal derfor først brukes for å undersøke et tverrsnitt av en tørket prøve for å se om prosessen har ført til en tettere fiberstruktur. Deretter skal gjenhydrerte og konserveringsbehandlede prøver undersøkes for å se om strukturen har blitt endret/ åpnet av gjenhydreringsprosessen. Det som egentlig undersøkes er hvor mye impregneringsmateriale som har kommet inn i fibernettverket og skiller fibre, og som reflekterer grad av åpenhet. Resultatet kan forhåpentligvis illustrere

om det gjenhydrerte materiale kan konserveres som vanntrukket lær. Disse prøvene skal sammenlignes med tverrsnitt av både ubehandlet vanntrukket lær og vanntrukket lær konservert på vanlig måte. Til slutt skal det vurderes om det er mulig å trekke noen konklusjoner om grad av nedbrytning av fiberstrukturen etter de ulike forsøk.

Måling av fuktinnhold i lær er en indirekte metode for å vurdere forsøkenes effekt på fiberstrukturen, og grad av nedbrytning da det kan argumenteres for at et nedbrutt lær vil tape mer fukt ved tørking enn et lær i bedre tilstand. Ifølge Larsen viser undersøkelse av historisk lær økende absorpsjon og desorpsjon av fukt ved endring i relativ luftfuktighet når læret blir mer nedbrutt. Det betyr at et nedbrutt lær er mer sensitivt for endringer i luftfuktighet og dermed mer utsatt for fysisk stress ved endringer (Larsen 1996:169-170). Tilstrekkelig vann i læret er avgjørende for strukturen og fibrenes fleksibilitet. For lite vann kan føre til oppsprekking av læret. Vanninnholdet i nytt lær er på ca. 14 %, i eldre mer nedbrutt lær er vanninnholdet mindre, ofte rundt 10 % (Thomson2006:63-64). Resultatet fra metoden kan beskrive grad av fleksibilitet, nedbrytning, og tverrbindinger mellom fibre. Mengde fritt vann kan variere mellom 0,07g og 0,25g vann/g tørr kollagen. Bundet vann har sterke bindinger til proteinmolekylene og er en del av lærets struktur. Om dette vannet tapes vil strukturen endres og føres til irreversibel stivhet. Mengde bundet vann kan være opp mot 0,07g vann/g tørr kollagen i 10 % RF. (Florian 2006:41-42). Måling av fuktinnhold gjøres vanligvis ikke på vanntrukket lær (Thomson 2006b:64), trolig fordi det før behandling er vannmettet og ikke kan klimatiseres etter gitte standarder som beskrevet i Thomson (2006b).

Hensikten med måling av fuktinnhold i de tørre lærprøvene er å avdekke hvor tørt det ble av den ukontrollerte tørkeprosessen. Den kan trolig beskrive hvor skadelig prosessen er for dette materialet siden tap av fukt kan virke nedbrytende på lærstrukturen. I tillegg kan det beskrive tilstand fordi det er sannsynlig at et nedbrutt lær vil kollapse i en større grad enn et bedre bevart lær. Målingene som gjøres på det gjenhydrerte og konserverte materialet kan beskrive grad av impregnering, og da grad av åpenhet i strukturen, siden impregneringsmaterialet er hygroskopisk og vil ta opp fukt fra omgivelsene. Det kan illustrere både grad av gjenhydrering og muligheten for å konservere det gjenhydrerte læret. Som kontrollprøve skal også lær som har blitt konservert på vanlig måte fra vanntrukket tilstand undersøkes.

2.5.6 Undersøkelse av kollagenfibrenes stabilitet

Lærfibre er bygget opp av kollagenproteiner og dets stabilitet er vesentlig for lærets tilstand. Her er det valgt å bruke to metoder for å undersøke stabilitet og nedbrytning i læret, pH og krympingstemperaturanalyse.

Lær har naturlig svak sur pH og ifølge Stambolov vil nytt vegetabilskgarvet lær ha en pH på mellom 3,5 og 5,2. Da er bindingene mellom garvestoffene og proteinene mest stabile (Stambolov 1969:17). Ifølge Ganiaris vil vegetabilsk garvet lær ha et isoelektrisk punkt på pH 3,9, det vil si det punkt hvor det er balanse mellom sure og basiske aminosyrer (Ganiaris *et al.* 1982:13). Under pH 3 og opp til pH 6-7 vil læret utsettes for sur hydrolyse som kan føre til nedbrytning, og over pH 7 vil læret utsettes for basisk hydrolyse som også virker nedbrytende på læret (Botfeldt og Hovmand 2007:25). Det er derfor viktig at forsøk ikke endrer lærets pH for mye. Etter behandling bør pH ligge på mellom 3-6. (Ganiaris *et al.* 1982:12).

Læret har ligget kaldt i destillert vann over flere år og lærets pH kan beskrive tilstanden før behandling. Siden læret skal gjenhydreres med syre og base er det også interessant å se hvordan lærets pH blir påvirket av behandlingen. Det er vanskelig å måle pH direkte på læret og det gjøres derfor på vannekstrakt av læret. pH vil også avgjøres av mengde vann læret ligger i, og det er derfor satt faste standarder for forholdet lær til vann. Standard Test IUC 11 gir forholdet 1:20, men Wouters har også brukt forholdet 1:50, noe som kan gi opp til 0,4 deler høyere målinger (Thomson 2006:61). Sistnevnte forhold brukes her da det er dette forholdet undertegnede tidligere har brukt.

Hensikten med å måle krympingstemperatur er å undersøke stabiliteten til kollagenfibrene. Ifølge Larsen er denne metoden den beste for å undersøke den generelle nedbrytningsgrad i lær (Larsen *et al.* 1996:195). Når fibrene er våte og utsettes for stigende varme vil det komme til et punkt da fibrene plutselig krymper i lengden, og den aktuelle temperaturen i celsius kalles fibrenes krympingstemperatur. Krympingstemperaturen avhengere av råmateriale, garvemetode og grad av nedbrytning. Forskjellen i krympingstemperatur fra et lær var nytt og etter aldring antas å beskrive grad av kjemisk nedbrytning som resulterer i svekkelse av fysisk styrke og fleksibilitet (Thomson 2006:60). Metoden vil benyttes for å måle endringer i forskningsmaterialet etter forsøkene ved å sammenligne med resultater fra det vanntrukne ubehandlede læret. Det vil derfor gjøres analyser av det vanntrukne ubehandlede læret, det tørre læret og de gjenhydrerte prøvene etter konservering. Grunnen til at det ikke skal gjøres analyser rett etter gjenhydrering er at det anses som mer relevant å analysere de etter

konserverte for da å sammenligne med det læret som skal konserveres fra vanntrukket tilstand.

Her har den metode som er valgt for å svare på problemstillingene blitt presentert og begrunnet. De praktiske metoder skal kort beskrives i kapittel 4, og resultatene skal presenteres og diskuteres i kapittel 5. Her vil også valgt metode diskuteres i forhold til de resultater som foreligger. Nedenfor følger den teoretiske kunnskapen som danner grunnlaget for å forstå og forklare de forsøk som skal gjennomføres og vurdering av effekter.

3. Teori

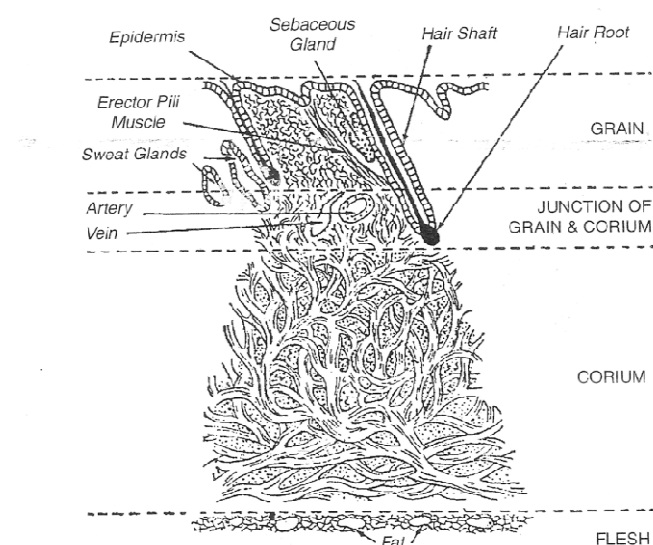
Her presenteres den teori som anses som viktig bakgrunnsinformasjon for gjennomføring og forståelse av prosjektet. Teorien brukes for å svare på problemstillingene; Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket arkeologisk lær? Og: Er det mulig å gjenhydrere lær for å behandle det som vanntrukket? Kunnskap om lærets fysiske og kjemiske struktur, garveprosesser og nedbrytningsprosesser er avgjørende for å forstå konsekvensene av tørking og mulighet for gjenhydrering av læret. Siden prosessene som påvirker det arkeologiske vanntrukne læret både før og etter deponering i jorden er ukjente for oss må materialet i hovedsak forstås ut fra generell kunnskap om kollagen og lær. Noen slutninger om påvirkningen kan trekkes basert på generell kjemi, observerte egenskaper ved utgravd lær og kunnskap om deponeringsforhold, og teori om vanntrukket arkeologisk lær og dens nedbrytning skal også presenteres. Til sist skal noen av de vanligste behandlingsmetodene diskuteres, med fokus på metodens påvirkning på materialet. For å unngå forvirring må det forklares at begrepet skinn brukes om det ubehandlede råmaterialet som gjennom garveprosessen omdannes til det mer stabile materialet lær.

3.1 Beskrivelse av skinn- og lærstruktur

Skinn og hud har i årtusener og i de fleste kulturer blitt utnyttet som materiale, og selve garveprosessen har blitt beskrevet som menneskets først fremstillingsprosess. Lær er ikke ett materiale men en gruppe relaterte materialer med mange likhetstrekk (Thomson 2006:1-3). Skillet mellom begrepene skinn og hud avhenger av størrelsen på opphavsdiret, skinn kommer fra mindre dyr som kalv, geit, sau og gris, mens hud kommer fra store dyr som okse, hest og elg (Larsen og Rahme 1999:23). Her vil begrepet skinn benyttes som en fellesbetegnelse for råmaterialet.

Skinnet har mange funksjoner på det levende dyret; det beskytter kroppen, regulerer temperatur, lagrer og avgir fett, og er et føleorgan. Undersøkelse av skinnet kan avspeile dyrets kjønn, alder, kosthold og miljø. Skinnet består av flere ulike vevstyper men i forhold til lærfremstilling er de tre lagene epidermis, dermis og hypodermis viktigst. Epidermis og hypodermis fjernes kjemisk og mekanisk før garvingen av dermis. Dermis deles igjen opp i det øverste narvlag og underliggende og tykkere fibernettnettverk eller corium (Larsen og Rahme 1999:9). Corium er den tykkeste delen av dermis og består primært av kollagenfibre. Disse danner et tredimensjonalt fibernettnettverk av fiberbunter i ulik tykkelse. Fra kroppen og utover

har fibrene en voksevinkel fra 0 til 90°. Narvlaget har samme tykkelse over hele kroppen mens tykkelsen av corium varierer i de ulike områder av skinnet. Strekkstyrke og elastisitet varierer etter grad av voksevinkel og tykkelse på skinnet (Larsen og Rahme 1999:10-11). Denne strukturen gir skinnmaterialer dets unike fysiske kvaliteter som fleksibilitet, relativ høy strekkstyrke, høy motstand mot rift, støtbelastning, hull og slitasje. Skinnet har lav massetetthet, gir god varmeisolering og fukttransmisjon. Det er også formbart, motstandsdyktig mot vind og vann, og har evne til å strekkes og komprimeres uten å forvrenge overflaten (Thomson 2006:1). Alle disse egenskapene gjør skinn til et ettertraktet materiale for mennesker som ofte har omdannet skinnet til lær gjennom ulike garveprosesser.



Figur 1: Oversikt over skinnstruktur (hente fra Haines 2006:20)

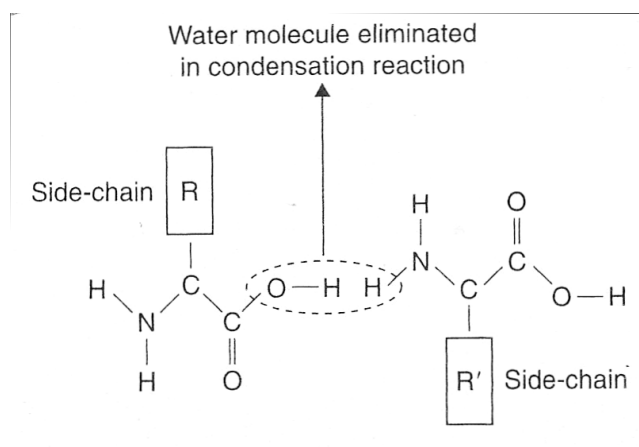
Lær kan defineres som: Et materiale produsert av huden fra et virveldyr ved prosessen eller en serie prosesser som gir et ikke-forråtnende produkt under varme og fuktige forhold. Lær beholder denne egenskapen også etter gjentatt oppfukning og tørking. Lær vil danne et relativt smidig, opak produkt. Men egenskapene avhenger av hvilket skinn som ble brukt og hvilke prosesser det har gjennomgått. Det kan derfor være mer eller mindre hardt eller mykt, fleksibelt eller fast, stivt eller smidig, tykt eller tynt, slakt eller spenstig. Lær er ikke en enkel materialegruppe men en gruppe av beslektede produkter med mange like karakteristikk og varierende egenskaper og reaksjoner til konserveringsbehandling (Thomson 2006:3).

3.2 Kollagenproteinets oppbygning

Skin og lær består som nevnt ovenfor hovedsakelig av det naturlige proteinet kollagen og her skal den kjemiske oppbygningen av kollagenproteinets presenteres. Det er rikelig litteratur om emnet og det er mulig å fordype seg mer i kjemien enn det som er gjort her, men det regnes ikke som hensiktsmessig for den videre forståelse av oppgaven.

Hovedprotein i huden er kollagen, andre proteiner i huden fjernes i garveprosessen.

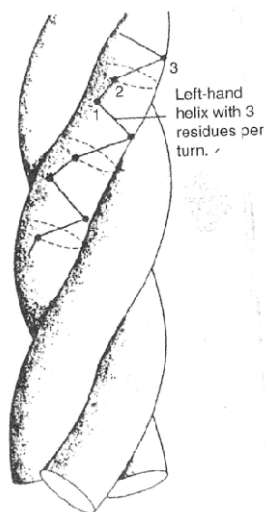
Kollagenet har den egenskap at den danner uoppløselige fibre med høy bruddstyrke. Det er disse som danner det tredimensjonale nettverket. Proteiner består av lange peptidkjeder som er sammensatt av mange aminosyrer. I naturen eksisterer det ca 20 aminosyrer. Felles for disse er at de inneholder en aminogruppe $-NH_2$, en karboksylsyregruppe $-COOH$, et hydrogenatom $-H$ og en sidekjede $-R$. Disse er plassert rundt et sentralt karbonatom $-C$. Aminosyrenes kjemiske og fysiske egenskaper bestemmes av sidegruppen $-R$. Den kan bestå av et enkelt hydrogenatom (glysin) eller en større sammensatt gruppe. Sidegruppene kan være upolare og inaktive, andre kan være aktive polare som for eksempel basiske eller sure grupper.



Figur 2: Peptidbinding (hentet fra Haines 2006:.5)

Dannelsen av peptidkjeden skjer gjennom polymerisasjonsprosess ved at karboksylsyregruppen fra en aminosyre bindes ved en peptidbinding til aminogruppen fra den neste aminosyren gjennom kovalente bindinger. I denne prosessen skjer en fraspalting av vann (se figur 2). Når over 1000 aminosyrer bindes sammen ved peptidbindinger dannes en polypeptid, som i kollagen. En polypeptidkjede har en regelmessig gjentagende struktur som kalles hovedkjeden eller ryggraden, og en variabel del bestående av sidekjedene. Type av aminosyrer, antall og plassering bestemmer polypeptidens strukturelle form, funksjon og kjemiske egenskaper. Dette er også avgjørende for type og omfang av bindinger mellom

sidekjedene innad i en polypeptidkjede eller mellom peptidkjeder. Bindingene er hydrogenbindinger, ionebindinger og kovalente bindinger (Larsen og Rahme 1999:14). Sistnevnte er de viktigste bindingene og dannes mellom aminosyrene som peptidbindinger og mellom sidegruppene i en peptidkjede og i molekylet. Hydrogenbindinger kan binde sammen grupper innen molekylet og kalles da intramolekylærebindinger eller mellom ulike molekyler og kalles da intermolekylærebindinger. Disse bindingene kan ha karakter av å være svake, middel sterke eller sterke (Bienkiewicz 1983:37-41).

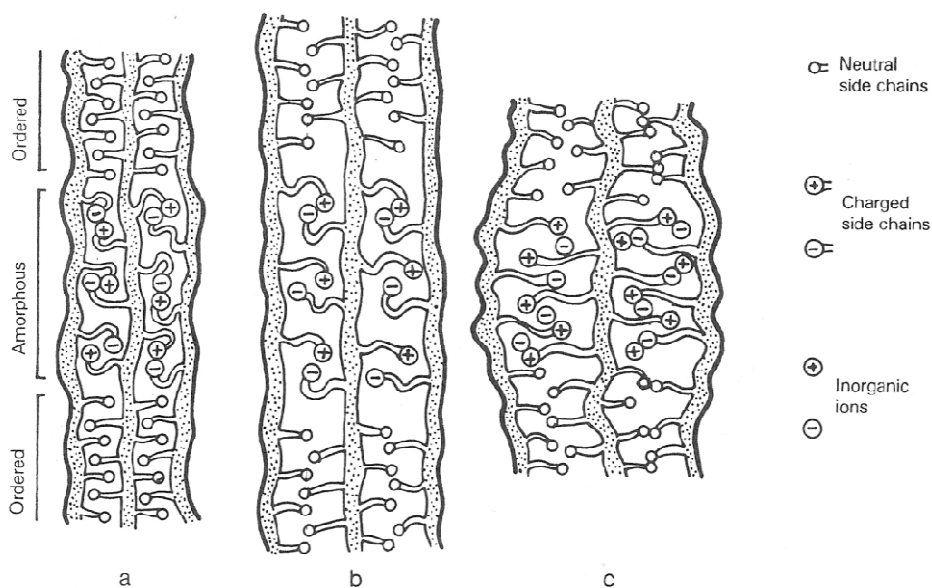


Figur 3: Kollagenmolekylet (hentet fra Haines 2006:6).

Kollagen er et protein med høy strukturell orden. Type I kollagen er den vanligste i skinn og lær og et kollagenmolekyl er en trippelheliks som består av to like α -1 og en α -2 peptidkjede, som har litt annen oppbygning. I de fleste andre kollagentyper er det tre like kjeder i molekylets trippelheliks. De tre peptidkjedene snor seg sammen i en trippelheliks som er ca. 300 nm lang og har en diameter på ca 1,5 nm. Peptidkjedene danner hver sin venstredreid spiral og har tre aminosyrer per dreining, se figur 3. I trippelheliksen danner peptidkjedene en høyrevridd spiral. De minste sidekjedene vender inn i heliksen mens de større sidegruppene vender ut fra heliksens midt. Siden to av tre aminosyrer deltar i en hydrogenbinding er trippelheliksen en rett, stiv og sterk struktur (Larsen og Rahme 1999:18). Hydrogenbindinger er elektrostatiske, og stabiliteten og styrke avhenger av avstanden mellom de aktuelle reaktive grupper. Derfor er den tette sammenpakningen av peptidkjeder avgjørende for molekylets stabilitet. Kollagenmolekylet holdes sammen av peptidkjedenes sammenkveiling og hydrogenbindinger mellom aminogrupeer og karboksylgrupper fra de tre kjedene. Mellom molekylene dannes ionebindinger mellom de polare sidekjedene. I tillegg dannes det kovalente intermolekylære bånd mellom enden av et molekyl, et kort ikke-kveilet område kalt

telopeptid, til trippelheliksen av nærliggende molekyl. Alle disse bindingene gir fibrene stabilitet og styrke (Haines 2006a:6-8).

Kollagen trippelheliksen er arrangert i vekslende amorfe og krystallinske områder. De amorfe områder består av polare, reaktive sidegrupper som er store og tar opp plass i molekylstrukturen mens de krystallinske områder med upolare, ikke-reaktive sidegrupper er små og regelmessige, se figur 4. Det er de amorfe områdene som reagerer med polare grupper fra for eksempel vann, garvestoffer og konserveringsmiddel. I de polare områdene er det sure karboksylgrupper og basiske aminogruener. Lærets isoelektriske punkt er det nøytrale punkt der de sure og basiske gruppene er i likevekt. Forandring i pH vil forstyrre denne balansen. Ved dannelsen av fibriller vil de polare områdene bindes sammen slik at det fortsatt er polare og upolare områder i fibrillen (Ganiaris *et al.* 1982:13). De upolare gruppene består av karbon- og hydrogenatomer. De polare gruppene består i tillegg av oksygen, nitrogen og svovelatomer, som hydroksylgruppe (OH), karboksylgruppe (COOH), aminogruppe (NH₂), amidogruppe (NH) eller merkaptangruppe (SH). Nevnte grupper danner tverrbindinger med tilstøtende molekyl eller garvestoffer. (Haines 1991:5). Flere molekyler danner mikrofibriller. Disse pakkes tett sammen og danner 50-100 nm tykke fibriller som igjen snor seg sammen og danner fibre med en diameter på ca 10 µm. Disse danner snodde fiberbunter og er synlige i lysmikroskop (Larsen og Rahme 1999:18). Det er disse fiberbuntene som danner fibernetverket i corium.



Figur 4: Fremstilling av a: tørr kollagen, b: våt kollagen, c: svellet kollagen (hentet fra Ganiaris et al 1982:13).

3.3 Garveprosessen

Ordet å garve kommer fra tysk og betyr ”gjøre ferdig” (Larsen og Rahme 1999:35). Garving er den prosess som omdanner hud og skinn til lær. Det er ikke én enkelt prosess med en rekke ulike prosesser som kan variere etter i hvilken kultur og tid læret ble produsert og etter hva slags produkt som skal produseres (Larsen og Rahme 1999:25). På grunn av de mange variablene nevnt blir det uhensiktsmessig å presentere de alle metodene her. I dag blir 90 % av verdens lær garvet med kromgarving hvor kromsalter anvendes, mens det resterende gjøres ved vegetabilsk garving (Covington 2006:23). Tidligere var det mest vanlig med vegetabilsk garving og det er oftest slikt garvet lær som er representert i museer i Europa. Det er trolig bare vegetabilsk garvet lær som bevares deponert i våte anaerobe miljø og siden forskningsmaterialet i denne oppgaven er vanntrukket arkeologisk lær vil det kun fokuseres på en kort presentasjon av denne garveprosessen (Cameron *et al.* 2006:248).

Garving defineres som den prosess som stanser den naturlige forråtnelsesprosessen i skinn og omdanner materialet til det stabile materialet lær. Lærets stabilitet består av dens økte evne til å motstå mikrobiologisk nedbrytning og påvirkning av fukt og varme (Covington 1997:111). Det er ifølge Hua og Haslam en konsensus om at formålet med de vegetabilske garvestoffene er å beskytte kollagenfibrenes molekyllære form. Dette oppnås ved å fylle de amorfe områdene med garvestoffer, da de krystallinske områdene antas å ikke trenge beskyttelse på grunn av den tett pakkede strukturen. Forskning tyder på at denne beskyttelsen oppnås når kollagenet har absorbert ca 50 % av egenvekt (Hua og Haslam 1992:26). Garveprosessene forandrer hudens fiberstruktur og kjemiske sammensetning. I ugarvet skinn omgis fibre av en grunns substans som hovedsakelig består av vann. Om vannet fjernes vil overflatespenningen til vannet føre kollagenfibrene sammen og når huden er helt tørr vil ikke fibre kunne skilles. Et annet av garvingens formål er å sikre fibre stive og sammenhengende for styrke, og adskilt for fleksibilitet. Ved vegetabilsk garving avstives fibre ved å omgi fibre med et beskyttende skall og utfylle rommet mellom fibre med garvestoffer (Larsen og Rahme 1999:35).

Før selve garvingen prepareres skinnet gjennom ulike førgarvingsprosesser. Om det ikke er mulig å starte disse prosesser rett etter slakting av dyret må skinnet konserveres for å hindre forråtning. Det kan gjøres ved tørking, salting, eller frysing. Sistnevnte metode er lite brukt. Om læret har vært konservert må det bløtes eller avsaltes før garving kan starte. Skinnet må uansett vaskes og skrapes for å fjerne urenheter. Skraping av skinnet fjerner bindevevshinder, fettvev og kjøttrester, og gjøres gjerne i flere omganger under både førgarvingsprosessen og

garveprosessen (Larsen og Rahme 1999:25-28). Neste trinn i prepareringen av skinnet for garving er avhåring av skinnet. I dag benyttes kun kalking i moderne garveindustri men det har blitt benyttet mange andre metoder opp gjennom tiden som kort skal nevnes her. Syrning er trolig den eldste metoden brukt, og er en bevisst bruk av forråtnelsesprosessen som løsner hår og overhud. Ved mekanisk avhåring skjæres hårene bort. Bruk av aske har vært brukt av indianere og samer, og prosessen fører til basisk sveller huden. Det samme gjør avhåring med urin. Aske kan også brukes til å koke lut som sveller skinn og løsner hår og overhud. Skolding løser skinnstrukturen slik at hårene kan skaves av. Det har også vært brukt flere metoder for å innføre sur svelling som løsner overhud og hår. Det er fem hovedmål med kalking eller avhåringprosesser som brukes eller har vært brukt. De er å løsne og fjerne hår og overhud, swelle huden så den er mottagelig for videre garvingsprosesser, åpne fiberstrukturen slik at læret blir mykere, og fjerne fett fra talgkjertler og underhud, og oppløsning av andre proteiner enn kollagenet tilstede i læret. På grunn av de sure og basiske sidegruppene i kollagenmolekylet sveller skinn i surt og basisk miljø. Hydrogenbindinger, ionebindinger og noen kovalente bindinger kan brytes i overnevnte prosesser. Grad av svelling avhenger av antall, styrke og type tverrbindinger i kollagenet (Larsen og Rahme 1999:31.) Etter kalking må læret avkalkes ved utvasking med vann og restene kan fjernes med syre, en prosess som justerer pH fra ca 12 til 8. Til slutt utføres prosessen pyring hvor enzymer fjerner gjenværende uønskede proteiner (Larsen og Rahme 1999:32).

Selve garveprosessen utføres etter fôrgarvingsprosessene. De fleste planter og plantedeler inneholder polyphenoler som virker garvende, de var trolig først brukt gjennom dekorativ fargebruk før den garvede effekt ble oppdaget. Det er gjort funn av vegetabilsk garvet lær fra 1500 f. Kr i Egypt. De tidligste former for vegetabilsk garving her i Norden var trolig basert på bark av bjørk, skjørpil, selje, gran og eik. Garvingen ble trolig utført i steinsatte fordypninger i bakken hvor de avhårede skinn ble lagt i lag med findelt bark mellomlagene. Slik hud og skinn kunne ligge i måneder eller år. Det som skjedde var at fukt fra huden løste opp de vannløselige garvestoffene i barken som kunne trenge inn og fordele seg i skinnet. Det var trolig vanskelig å styre garvingen, noe som førte til ujevnt og lite gjennomgarvet lær. Under middelalderen ble garvingen flyttet fra steinsatte fordypninger i jorden til kar og baljer. Skinnet ble garvet i svakere til sterkere garvebad for bedre kontroll over prosessen (Larsen og Rahme 1999:45). Fra slutten av 1700-tallet begynte man å garve skinn ved en metode hvor skinnet ble ført motstrøms gjennom garvebad med stigende styrke, noe som reduserte garvetiden betraktelig (Larsen og Rahme 1999:46). Normalt brukes en blanding av

forskjellige garvestoffer, og ulike kombinasjoner kan endre lærets sluttresultat.

Garveprosessen kan påvirkes og resultatet endres ved å utføre garvingen i søt eller sur garvingsløsning. Den søte gjøres i pH 5 og oppover. Da skjer det lite svelling og endring i fiberstrukturen og resultatet er et mykt lær. Den sure garvingen starter på pH 4-5 og føres til 3 eller 2,5, noe som gir økt svelling som innebærer at det kan inndrives store mengder garvestoffer. Resultatet gir et fastere lær (Larsen og Rahme 1999:49-50). Etter garving behandles læret med ulike avslutningsprosesser, avhengig av hva slags produkt som fremstilles. Læret kan farges og dekoreres, og det skal smøres og tørkes. Til slutt blir læret bløtgjort. Det er nødvendig fordi læret kan være stivt etter tørking da fukten er ujevnt fordelt i læret og noen av fibre vil være sammenklistret. Prosessen kan gjøres manuelt eller som i dag i valker som fordeler fukt og smøremiddel jevnt i læret (Larsen og Rahme 1999:66).

Mange planter inneholder polyphenoler som er garvestoffene brukt til garving. For at stoffene skal ha noen effekt må de ha en molekylærmasse på mellom 500-3000. Egenskapene de vegetabiliske garvestoffer tilfører læret er like diverse som de mange kildene de kommer fra. Garvestoffene klassifiseres i to grupper; hydrolyserbare garvestoffer med underkategorier gallotanniner og ellagtanniner, og kondenserte garvestoffer (Covington 2006:23). De hydrolyserbare garvestoffene har en tendens til å brytes ned ved hydrolyse, som avsetter esterifiserte syrer i fiberstrukturen til læret. De kondenserte garvestoffene undergår ikke hydrolyse men kan heller avsette en utfelling av stoffer som kalles phlobaphener eller tannin reds (Covington 2006:24-25). De vegetabiliske garvestoffer reagerer med kollagen primært gjennom hydrogenbindinger ved kollagenets peptidbindinger men polyphenoler kan også festes til amino- og karboksylsyregrupper på sidekjedene. Kondenserte garvestoffer kan danne ekstra forbindelser, trolig kovalent bindinger mellom kollagenet og et aromatisk karbonatomer fra garvestoffmolekyler. som fører til økt hydrotermisk stabilitet, et begrep som diskuteres nedenfor (Covington 2006:26). Vegetabilisk garving fyller ut mellomrommet mellom kollagenfibrene, og mengde garvestoffer kan utgjøre 50 % av lærets vekt. Garvestoffene bindes til kollagenet gjennom tre ulike reaksjoner: Løst bundet, fastere bundet og sterkt bundet. De løse bunte garvestoffene bindes trolig ved hydrogenbindinger mellom hydroksidgruppene fra garvestoffene og karbonyl eller amidgruppene fra kollagenets hovedkjede. Disse er frie og vannløselige. Neste gruppe er fast bundet men vannløslig. Her er det trolig hydrogenbindinger og ionebindinger mellom garvestoffenes syregrupper og kollagenmolekylets sidekjedener. Den siste gruppen er de stoffene som er fast bundet og binders

trolig gjennom kovalente bindinger (Larsen og Rahme 1999:50). Garvestoffer bindes også ved hydrofobiske reaksjoner. Hydrofobe områder i garvestoffet og kollagenet trekkes mot hverandre med Van der Waals krefter, som er svake bindinger, og frastøter vannmolekyler, noe som gir en stabil struktur (Bickley 1991:21).

Garveprosessen øker som nevnt motstanden mot nedbrytning av fukt og varme, som kalles den hydrotermiske stabilitet. Denne stabiliteten er ulik for lær garvet med forskjellige garvemethoder og illustreres ved de forskjellige temperaturer der kollagenfibrene krymper når de er våte. Årsaken er antagelig brytning av stabiliserende hydrogenbindinger. Tidligere regnet man med at garvingens effekt på den hydrotermiske stabilitet kom av nye tverrbindinger innen kollagenets trippelheliks, men ifølge Covington (2001a) er det nå foreslått at stabiliseringen baseres på omdanning av strukturen rundt trippelheliksen i et system som omtales som den overmolekylære struktur (Covington 2006:23). I ugarvet kollagen er denne matrisen av overmolekylær struktur bundet i vann, ifølge Berman *et al.* (Covington 2006:23). Mens når kollagen er garvet danner garvestoffene og kollagenet en større og mer komplisert matrise, og teorien kan forklares ved at i en større strukturell enhet foregår den kinetiske energi saktere og fører derfor til høyere hydrotermisk stabilitet. Hvordan disse strukturelle enhetene fungerer er fortsatt uklart (Covington 2006:23). Dette bygger på kunnskapen om at energien som må til for å bryte hydrogenbindingene i kollagenet er like høy, uavhengig av garvemethoden, selv om fibrene krymper til ulike temperaturer, og det derfor må være den overmolekylære strukturs størrelse og kompleksitet som hever den hydrotermiske stabilitet og avgjør krympningstemperaturen (Thomson 2006a:3). Det er garvestoffenes evne til å passe inn i eller fortrenge vannstrukturen og binde matrisen til kollagenet gjennom kovalente bindinger som påvirker størrelsen av endring i krympningstemperaturen gjennom garving (Covington 2006:23). Den totale effekt av hydrolytisk og oksiderende nedbrytning reflekteres i krympingstemperaturen (Florian 2006:52).

3.4 Vanntrukket arkeologisk lær

Her skal begrepet vanntrukket arkeologisk lær defineres og forklares. Forskjellen på slikt lær og historisk lær er alder og funnforholdet, som vil ha en kraftig innvirkning på materialet. Derfor skal også de bevarende forhold og nedbrytningsårsaker diskuteres.

Med vanntrukket arkeologisk lær menes lær som har ligget i et anaerobt vått klima som resultater i at hele lær strukturen er mettet med vann (Melea and Watkinson:1999:249). Lær kan bevares over lang tid i unike miljøer som har hindret eller sinket nedbrytningsprosessene. Dette diskuteres videre nedenfor. Det er mange faktorer som påvirker det utgravde lærets tilstand, som lærets opprinnelige kvaliteter, garving, bruk før deponering og deponeringsforhold (Cameron *et al.* 2006:245). Selve utgravningen vil også endre det stabiliserende miljø rundt gjenstanden, hvor spesielt fuktendringen kan ha en avgjørende effekt for læret (Thomson 1997:125). I tillegg kommer de videre påvirkningen av nedbrytningsmekanismer som vil foregå etter utgravning. Nedbrytningsmekanismer diskuteres under 3.5. I tillegg til fysiske skader er slikt lær ofte delaminert i to adskilte lag. Fenomenet har blitt forklart med dårlig gjennomgarving men stammer trolig fra ulikhet mellom to lag i fibernettverket, hvor midten blir et svakt punkt påvirkelig av nedbrytningsmekanismer. Før behandling er lær ofte mørkt, på grunn av vannet, jordpartikler, uorganiske partikler og salter. Garvestoffer, sulfider, og jern som danner komplekser med garvestoffer kan flekke og formørke lær (Ganiaris *et al.* 1982:13). I vanntrukket miljø er det trolig alltid vegetabilskgarvet lær som bevares, lær garvet med andre metoder vil nedbryte i slike omgivelser på grunn av utvasking av garvestoffer (Botfeldt og Hovmand 2007:25, Volken 2001:38). Dette medfører at arkeologisk lærsamlinger i Europa består hovedsakelig av vegetabilsgarvet lær (Cameron *et al.* 2006:244).

3.5 Nedbrytningsprosesser

For å forstå hvordan en vanntrukket tilstand påvirker læret og dermed hvilke egenskaper som er karakteristisk for vanntrukket lær er det vesentlig med kunnskap om de viktigste nedbrytningsmekanismer som kan påvirke materialet. Det er nedbrytningsmekanismer avgjørende for vegetabilskgarvet lær som skal diskuteres siden det antas at det aktuelle forskningsmaterialet er garvet med denne metoden.

I vår tempererte klimasone kan de vanlige nedbrytningsprosesser som virker på lær deponert i jorden deles i fire årsaker. Den fysiske, som innebærer frostsprengning og forstyrrelser fra planterøtter. Kjemiske nedbrytning som deles i oksidasjon og hydrolyse. Biologisk nedbrytning som innebærer forstyrrelser fra insekter og dyr, og mikrobiologisk nedbrytning ved sopp og bakterier. I aerobe forhold vil alt organisk materiale nedbrytes før eller siden gjennom overnevnte prosesser (Jørgensen 1991:8-29). Det som gjør at organiske materialer bevares i anaerobt miljø er blant annet fordi biologiske nedbrytningsmekanismer hindres da de trenger oksygen for å overleve (Thomson 1997:124), fraværet av lys som er en vesentlig katalysator for kjemisk nedbrytning, mye vann som sinker kjemiske reaksjoner og lite klimatiske svingninger i deponeringsmiljøet (Florian 2006:36). I tillegg er pH verdien til funnforhold avgjørende for kollagenets stabilitet. De bevarende anaerobe forhold har pH verdier på mellom 3,5-6, og vanntrukket lær blir funnet i myrlag, vanntrukne bylag og podsolsområder (Jørgensen 1991:8-17), i tillegg til marin funnkontekst. I sistnevnte er pH noe høyere, rundt 8 (Botfeldt og Hovmand 2007:25). I realiteten virker ofte nedbrytningsprosessene inn på hverandre og foregår samtidig. Omgivelsene og materiale er avgjørende for hvilke nedbrytningsmekanismer som dominerer. Lær er ofte mindre følsomt for mikrobiologisk nedbrytning, enten fordi garvestoffene fungerer som giftstoff eller har modifisert kollagenet så mikroorganismers fordøyelsesenzymer ikke kan nedbryte det. For vegetabilsk garvet lær er det største problemet den kjemiske nedbrytning. Denne nedbrytningsformen forårsakes av to konkurrerende og interaktive mekanismer, den hydrolytiske og oksiderende. Den hydrolytisk skyldes hovedsakelig sur luftforurensning og involverer svoveldioksid og nitrogenoksid, mens den oksiderende fremmes av varme, lys og oksiderende forurensning. (Larsen og Rahme 1999:69-71). Med sistnevnte menes radikaler fra lys, oksygen og oljer, og autooksidasjon innen den endrede interne kjemiske struktur. I tillegg til kollagen vil også garvestoffer brytes ned under oksiderende og hydrolytisk nedbrytning, og nedbrytningsproduktene kan igjen fremme videre nedbrytning av kollagenet (Florian 2006:37). Hvilken av de to nedbrytningsformene som dominerer avhenger av oppvaringsforhold og garvestofftypen, men den hydrolytiske er den mest aggressive. (Larsen og Rahme 1999:71). Fysisk resulterer den kjemiske nedbrytningen i en oppløsning av fibernettverket som vises ved en økende grad av pulverisering av tørt lær (Larsen og Rahme 1999:74).

Lite systematisk undersøkelse gjort på arkeologisk lærs tilstand, men det er oftest stor variasjon i nedbrytningsgrad. Krympingstemperaturene er ofte veldig høye, trolig på grunn av

den garvende effekt fra jernkomplekset, dette understøttes av undersøkelser som viser at krympingstemperaturen faller ved utvasking av jernforbindelsene i læret. Siden læret ligger under jorden, anaerobe forhold, er det sannsynlig at oksiderende nedbrytning som har påvirket læret har skjedd under bruk av læret, over jorden i aerobe forhold. I tillegg vil den oksiderende nedbrytningen trolig fortsette etter utgravning (Larsen og Rahme 1999:76). Avgarving vil trolig skje om det er tilstrekkelig med vann tilstede og prosessen får foregå over lang nok tid. Løseligheten til garvestoffene kan øke ved tilstedeværelsen av noen salter som danne løselige komplekser med garvestoffer, som dermed vaskes fortere ut (Bickley 1991:23). Ifølge Lollar vil utvasking av garvestoffene øke når pH er utenfor verdiene 3-6 (Stambolov 1969:37), og ifølge Huisman utvaskes mer garvestoffer i basisk hydrolyse (English Heritage 2010:13). Utvasking av garvestoffer kan etterlate et åpent fibernettnettverk som er mer utsatt for biologisk og kjemiske nedbrytningsmekanismer (Ganiaris *et al.* 1982:13). Mineraler kan skade fiberstrukturen gjennom oksidasjon av mineralene etter utgravning, disse endrer da form og størrelse (Hovmand og Jones 2001:27-28). Det har vist seg at hydrotermisk stabilitet er et godt mål for lærets styrke og grad av nedbrytning (Larsen og Rahme 1999:69), men i arkeologisk lær kan spesielt jern være med på å heve denne og føre til tolkningsproblemer (Hovmand og Jones 2001:29; Wallace 1996:145-151).

Vegetabils garvet lær bevares best i pH mellom 3,5 og 5,2 fordi da vil bindingene mellom kollagenet og garvestoffene være mest stabilt (Botfeldt og Hovmand 2007:25-26). Kollagen henter sin styrke fra den krystallinske strukturen av molekylet, som gir stabilitet og hindrer skadelige kjemikalier tilgang, tap av denne krystallstrukturen fører til en sårbarhet for kjemiske nedbrytningsmekanismer. Det er brudd på bindingene i molekylet som fører til denaturering og tilslutt oppløsning av kollagenet. Energien som må til for å bryte båndene kommer fra den elektriske ladningen fra ioner, som hydroniumionet fra vann i sur hydrolyse, eller fra lys, oksiderende reaksjoner og varme (Florian 2006:43).

Hydrolyse foregår i vann og kan forklares med at i flytende vann er det noen få molekyler som danner positive hydroniumioner (H_3O^+) og negative hydroksidioner (OH^-).

Hydroniumionet bryter hydrogenbindinger og ionebindinger, denne prosessen kalles hydrolyse. Når en syre er involvert i hydrolysen, som HCl i vann, kalles det en sur hydrolyse. Syren vil da løses i kloridionet Cl^- og hydrogenioner H^+ som reagerer med vannmolekyler H_2O og danner hydroniumioner. Svoveldioksid fra luftforurensing fører til sur hydrolyse av lær ved dannelsen av svovelsyre gjennom oksidasjon (Florian 2006:38). Hydroniumioner i vannet kan bryte bånd innen polymerstrukturen som fører til tap av strukturell integritet. Til

slutt fører dette til nedbrytning av proteinet til gelatin. Varmer, fukt og lav pH øker farten på denne reaksjonen. Hydrolyse kan foregå under sure, basiske eller nøytrale tilstander, men sur hydrolyse er vanligst (Florian 2006:38). Når molekylet er i svellet på grunn av sur eller basisk tilstand vil hydrogenbindingene ifølge Haines svekkes på grunn av økt avstand, og det trengs mindre energi for å bryte båndene. Dette fører til lavere krympingstemperatur (Wallace 1996:145). Ved pH under 3 vil kollagenet hydrolysere som fører til en løsere fiberstruktur og økt fuktopptak i fibre (Stambolov 1969:37). Vegetabiliske garvestoffer absorberer svoveldioksid, og spesielt de kondenserte kan oppta store mengder. De hydrolyserbare garvestoffene har ikke samme evne til opptak, men ved sur hydrolyse kan også disse garvestoffene angripes (Larsen og Rahme 1999:71). Hydrolyse fører til brudd i peptidbindinger og dannelsen av mindre polymerer eller frigjøring av aminosyrer (Florian 2006:43).

Oksiderende nedbrytning medfører kløyving av peptidenes hovedkjede og sidekjer. Den foregår på organisk materiale ved tilstedeværelse av oksygen, lys, varme, eller reaktive stoffer som ozon tilstede. Den virker også som et resultat av autooksidasjon hvor det dannes frie radikaler ved at lys eller varme bryter kovalente bindinger i proteinet, garvestoffene eller fettsyrer, for eksempel fra smøring av lær i lærproduksjon. Ved autooksidasjon er det snakk om en kjedereaksjon, hvor reaksjonen kan danne nye radikaler. Spesielt de kondenserte garvestoffene er følsomme for oksidasjon. Det er også mulig at oksidasjon innfører nye kovalente bindinger mellom garvestoffene og kollagenet. Oksidasjon fører til en endring av ladningen til de sure aminosyrene, som forstyrrer og forskyver det isoelektriske punkt mot det sure området, og fører til svekkelse av kollagenets stabilitet. B/A verdien (summen av basiske aminosyrer dividert på summen av sure aminosyrer) har vist seg å være en god målestokk for oksidasjonsgraden for kollagen siden denne endrer balansen mellom de basiske og sure aminosyrene. Dette er ikke tilfellet ved hydrolytisk nedbrytning. Det er også vist sammenheng mellom B/A verdi endring og senkning av krympingstemperatur. Trolig er de vegetabiliske garvestoffene aktive i forhold til den oksiderende nedbrytningen av kollagen (Larsen og Rahme 1999:71-73).

Metallsalter som brukes i lærframstilling kan fungere som katalysator for oksiderende nedbrytningsreaksjoner, men metallenes rolle er komplisert. Magnesium og jern kan øke reaksjonshastigheten til fotolyse (Florian 2006:40). Jernoksid (Fe_2O_3) kan ned til 0.1 % være skadelig for lær. Forbindelsen oksiderer svoveldioksid til svovelsyre, og de reagerer med garvestoffene til forbindelser som er løselige i sure forhold, noe som fører til avgarving av

læret. Presset som dannes fra hydrolytisk svelling av jernoksid fremmer nedbrytning i fibernettverket (Stambolov 1969:46). Læret inneholder også organiske og mineralske syrer, salter og svovelforbindelser. Sistnevnte kan stamme fra flere prosesser, som førgarvingsprosessene. Flere syrer har blitt brukt i garveprosessen, og ifølge Okell kan både saltsyre og svovelsyre vært benyttet. Hvor mye av disse syrene som forblir i læret etter endt fremstilling er ukjent (Florian 2006:50-52).

3.6 Konservering av vanntrukket arkeologisk lær

Innen konservering av arkeologisk lær er målsettingen å benytte metoder som beskytter gjenstandenes integritet for å bevare den vitenskapelige verdien (Cameron *et al.* 2006:244). Hensikten med konservering av vanntrukket arkeologisk lær er å stabilisere gjenstanden ved å fjerne overskuddsvann mens størrelse og form beholdes, fortrinnsvis med minst mulig inngripende metoder. Videre er det ønskelig å tilføre eller beholde materialets fysiske styrke, fleksibilitet og toleranse for klima svingninger, slik at gjenstanden kan håndteres, undersøkes og oppevares i normale lagrings- og utstillingsforhold (Cameron *et al.* 2006:248). I følge Suenson-Taylor og Sully er det uheldig å forsøke og tilbakeføre vanntrukkede lærgjenstander til antatt tilstand som før deponering, men det er viktig å vedlikeholde de fysiske egenskaper fra det våte materialet i den behandlede gjenstand (Suenson-Taylor og Sully 1996:157). Om vanntrukket lær tørker uten behandling vil det krympe, bli stivt og hardt. Effekten kan være vanskelig å reversere (Cameron *et al.* 2006:248; Peacock 2001:13). Ganiaris *et al.* Beskriver effekten av tørkeprosessen med at flere polare grupper er tilgjengelig for å danne tverrbindinger når læret er nedbrutt. Garvestoffene bindes til polare områder i kollagenet med ulik styrke, og både garvestoffene bundet med løse og fastere bindinger kan vaskes ut. Det etterlater en åpen nettverkstruktur som er mer utsatt for biologisk og kjemisk nedbrytning, i tillegg til skadene fra fysisk nedbrytning gjennom jordpartikler. Vannets overflatespenning fører de polare gruppene, som har holdt garvestoffer og vann i strukturen, sammen og tverrbindinger fører til krymping og stivhet i lærstrukturen (Ganiaris *et al.* 1982:13-14). Se videre om nedbrytningsprosesser og effekten av tørking nedenfor.

Oppvaring før konservering er best i en lukket, tett beholder med litt vann plassert kaldt og mørkt (Cameron *et al.* 2006:246). Det ser ut til at det er delte meninger om bruk av pesticider ved lagring, og flere mener at kald oppvaring er å foretrekke (Botfeldt og Hovmand 2007:26, Montembault 2001:47, Peacock 2001:21). Før vanntrukket arkeologiske lær behandles må det

grundig dokumenteres, og siden læret mest sannsynlig vil krympe noe etter behandling skal form og størrelse dokumenteres før og etter behandling (Cronyn 1990:273). Siden vantrukket lær ikke skal tørke før behandling, og vått lær kan være vanskelig å fotografere er det utarbeidet egne standarder for tegning av slikt lær (se Goubitz 1983). Rensing av lær for å fjerne jordpartikler og annet materiale gjøres før eller samtidig med dokumentering. Det innebærer oftest forsiktig vasking med vann og børste (Botfeldt og Hovmand 2007:27; Cameron *et al.* 2006:246).

Behandling med kompleksdannere som for eksempel EDTA (ethylene diamine tetra-acetic acid) for å rense læret er omdiskutert. Teorien bak EDTA er at den danner vannløselige komplekser med metallioner i både løselige og uløselige salter, og slik renser læret for metallkontaminering. Det brukes ofte et dinatriumsalt av EDTA (Na_2EDTA) siden den har en passende pH på 5,5 (Hovmand and Jones 2001:27-28). Mineralers rolle i læret er komplisert, og ifølge Stambolov (1969) fungerer jern som en katalysator for hydrolyse av kollagenet ved å oksidere svovel dioksid (SO_2) til svovelsyre (H_2SO_4) i aerobe forhold (Florian 2006:40). I tillegg vil jern være med på å gjøre læret sort, stivt og lite fleksibelt. Av disse årsaker virker det fornuftig å rense bort jernioner med EDTA. Ulempene med å bruke EDTA er flere, først og fremst er det usikkert hvordan kjemikaliene påvirker læret og garvestoffer, nå og på lang sikt. Det er en økt bevissthet på at bruken av kjemikaler kan vanskeliggjøre fremtidige analyser, og bør derfor benyttes med forsiktighet. Antagelig vil prosessen avgjarve læret da jernet er bundet til garvestoffene og det er mulig at i et svært nedbrutt lær er det mineralsaltene som holder lærstrukturen sammen, og bruken av EDTA vil føre til tap av materialet. Videre senkes krympingstemperaturen etter behandling med EDTA. (Hovmand og Jones 2001:28). Det er kjent at jern har en garvende effekt på kollagen (Larsen og Vest 1991:14). Undersøkelser viser at det fortsatt var mye jern igjen i læret etter rensing med EDTA og metoden vil dermed ikke hindre nedbrytning forårsaket av mineraler i læret (Hovmand og Jones 2001:34-35).

Tidligere metoder er ofte dårlig dokumentert og det er kan derfor være usikkert hvilke materialer som har vært brukt og i hvilke forhold. Det var vanlig å gradvis erstatte vannet i lær med løsemidler og diverse oljer. På 1970 tallet ble for eksempel dehydrering i aceton etterfulgt av impregnering, og i noen tilfeller påsmøring, med en mykgjørende dressing. Bruk av slik dressing stammet fra konservering av historisk og etnografisk lær. Et annen lignende metode var tørking med løsemiddel etterfulgt av impregnering med Bavon ASAK/ABP, som var et kommersielt produkt utviklet av lærindustrien. Det ble etter hvert ønskelig å finne nye

metoder for konservering av vanntrukket på grunn av helsefaren ved bruk av løsemidler, høye kostnader og for å kunne konservere større mengder lær ad gangen (Cameron *et al.* 2006:247-248). Frysetørkingsmetoden fikk sitt gjennombrudd i konservering på 1970-tallet (Andersen 1993:8-9)

I dag er det vanligst å behandle vanntrukket arkeologisk lær med et vannløslig impregneringsmiddel som PEG (polyetylenglykol) 400 eller glyserol, etterfulgt av frysetørking. Impregneringsmiddelet som benyttes gir fleksibilitet, sammenheng til fiberstrukturen og dimensjonal stabilitet gjennom tørkeprosessen. Det gir også beskyttelse mot skader som kan oppstå i frysefasen fra iskrystalldannelse og ekspansjon. Etter tørkeprosessen fungerer midlet som smøremiddel og fuktregulerer. I frysetørkingsprosessen sublimerer iskrystallene ved tilførsel av vakuum og fjerner derfor risiko for skader fra tørkeprosessen gjennom vannets overflatespenning og kapillærkrefter (Cameron *et al.* 2006:248). Botfeldt og Hovmand rapporterte i 2007 om tre vanlige metoder brukt i Danmark; impregnering med PEG 400 etterfulgt av frysetørking, impregnering med PEG 2000 etterfulgt av frysetørking og dehydrering med aceton etterfulgt av impregnering med Bavon ASAK ABP. Forfatterne mente alle metodene ga gode resultater men var til forskjellig bruk. PEG 2000 skal brukes til svært nedbrutt lær uten evne til å bære egen struktur og vil gi et stabilt men ufleksibelt lær. Forskjellen på de to andre metoden var, foruten at PEG 400 er vannløselig og Bavon ASAK ABP ikke er det, er at ved løsemiddel tørking skapes mye avfall og frysetørkingsmaskin er dyrt å kjøpe inn. I tillegg kommer ulempene ved løsemiddel nevnt ovenfor. Bavon ASAK ABP bindes kjemisk til de polare gruppene i kollagenet og er derfor ikke reversibel (Botfeldt og Hovmand 2007:28). Det er i teorien mulig å fjerne PEG fra læret igjen men Andersen mener det ikke fungerer i praksis da en slik behandling ville virke ødeleggende for organiske materialer (Andersen 1993:224). På Vitenskapsmuseet i Tromsø har de, etter en komparativ undersøkelse med ulike impregneringsmidler, kommet frem til en standardmetode med impregnering av 7,5 % PEG 400 og 7,5 % glyserol i vann, etterfulgt av frysetørket (Peacock 2001:21). Montembault rapporterer om en metode brukt i Frankrike med en 33 % PEG 400 impregnering etterfulgt av frysetørket (Montembault 2001:47), på Museum of London har de brukt impregnering med glyserol etterfulgt av frysetørking i over 20 år med gode resultater (Suenson-Taylor 2001:1). Det virker som institusjoner velger en konserveringsmetode for det aktuelle materialet og er trofaste mot den. Nye undersøkelser av gjenstander som ble konserverert med Bavon ASAK ABP og PEG 400, som beskrevet ovenfor, på 1970- og 1980-tallet viser at gjenstandene fortsatt er i relativ god stand. Den samme

konklusjonen ble trukket etter en lignende undersøkelse på Bavon ASAK ABP behandlede gjenstander fra York Archaeological Trust Cameron *et al.* 2006:251).

3.7 Forholdet mellom vann og kollagen

Her skal forholdet mellom vann og kollagen/lær undersøkes og teorien som skal svare på problemstillingen; Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket arkeologisk lær? skal presenteres. Forholdet mellom lær og vann er vesentlig i forhold til bevaring av lær. For lite vann i lærstrukturen kan gi et sprøtt og hardt materiale og for mye vann kan føre til hydrolyse og gi gode vekst vilkår for mikrobiologiske organismer. Lær er et hydrofilt materiale vil oppta og avgi fukt etter svingninger i den relative luftfuktigheten, og søker likevekt med denne (Florian 2002:43). Ifølge Thomson vil et nytt garvet lær ha et fuktinnhold på ca 14 % mens et nedbrutt lær kan inneholde ned mot 10 % fukt i 65 % relativ luftfuktighet forhold (Thomson 2006:64). Ifølge Bienkiewicz er det gjort svært lite forskning på forholdet mellom kollagen og vann som har tatt i betraktning garvestoffenes påvirkning på systemet, fordi det er veldig komplisert og vanskelig å forklare (Bienkiewicz 1983:111).

Fuktinnhold i vått lær kan deles inn i tre kategorier; bundet vann, fritt vann og kondensert vann. Sistnevnte kan kalles overskuddsvann på norsk. Bundet vann er bundet til kollagenmolekylet med sterke kovalente bindinger. Det kan ikke fungere som løsemiddel og kan ikke fryse. Fritt vann befinner seg i kapillærer mindre enn 30 µm i diameter og er bundet til kollagenmolekylet hydrofile grupper og til annet vann med svake hydrogenbindinger. Slikt vann har heller ikke løsende egenskaper og fryser sjeldent. Dette vannet vil opptas og avgis av strukturen etter den relative luftfuktigheten i omgivelsene, og dette er årsaken til dimensjonale endringer i lærstrukturen. Overskuddsvannet er fritt vann i kapillærer større enn 30 µm, det fungerer som løsemiddel, kan fryses og fjernes enkelt ved tørking (Florian 2002:45). Slikt vann er tilstede i fiberstrukturen når lær er vått. Mengde bundet og fritt vann i lærstrukturen avhenger av den relative luftfuktighet ved en gitt temperatur, og ved redusert luftfuktighet vil det noe av det frie vannet bundet med hydrogenbindinger forsvinne lettere enn det som er bundet til de hydrofile gruppene. Det bunte vannet er en del av kollagenstrukturen, med to vannmolekyler per tripeptid. Det veier ca. 0,07g per gram tørr kollagen mens det frie vannet er mellom 0,07 og 0,25g per tørr kollagen. Dette finnes mellom molekylerne og gir bevegelse i strukturen. Om det frie vannet mistes vil molekylerne føres tettere sammen, noe som kan føre til irreversibel reaksjoner. Dette kan skje ved lav relativ luftfuktighet, og det kan

være en reaksjon på aldring av kollagenet. I tørt materiale avtar evnen til å oppta og avgi fukt fra omgivelsen i en sirkulær reaksjon kalt hysteres, noe som reflekterer den avtagende reaksjonsevnen til de hydrofile grupper i kollagenet. De grupper som deltar i hydrogenbindinger vil med tid bindes til hverandre i strukturen og dermed mister reaksjonsevnen i forhold til vann. I tillegg vil oksiderende nedbrytning ved aldring av kollagen introdusere flere tverrbindinger som gjør læret stiver og mindre mottagelig for fukt (Horie 1992:37-38). Ifølge Florian vil tap av det frie vannet føre til stivhet som er reversibel om ikke evnen til opptak er ødelagt (Florian 2006:41). Med det menes trolig at det ikke er bundet tett sammen av hydrogenbindinger som blir sterke ved avtagende avstand. Det bunte vannet vil være stabilt inntil 10 % relativ luftfuktighet og krever energi i form av varme for å fjerne (Florian 2002:46), men ifølge Bienkiewicz kan selv lengre perioder med tørking av kollagen i ovn ikke klare å fjerne alt det bunte vannet. Dubinska har vist at alt vann kan fjernes i en strøm av flytende nitrogen (Bienkiewicz 1983:113).

Det som skjer når et vått skinn lufttørker ukontrollert er at vann fordamper fra porer og kapillærer i skinnstrukturen, og porene vil endre form og forminskes. Siden kollagen er et mykt materiale vil det være bevegelig i prosessen der det enormt presset på pore/kapillærveggene ved fordampning vil presse veggene sammen til den grad at porene lukkes og fibre festes sammen. Det er de aktive polare områdene som tidligere bandt vannet som da bindes sammen (Bienkiewicz 1983:197-198).

For å oppsummere teorien i forhold til hvordan ukontrollert tørking kan påvirke vanntrukket arkeologisk lær kan det beskrives som en todelt prosess hvor den først er den innledende tørkingen hvor overskuddsvannet og trolig en del av det frie vannet vil forsvinne. En lærgjenstand som har ligget deponert i vanntrukket miljø vil være nedbrutt, spesielt ved hydrolyse, og noe av garvestoffene vil være utvasket. Når deler av det frie vannet forsvinner vil polare områder bindes sammen av hydrogenbindinger og innføre stivhet i strukturen. Deretter vil hysteres og oksiderende nedbrytning påvirke læret videre og gjøre det mindre mottagelig for opptak av fukt og mer utsatt for stresspåvirkning.

3.8 Svelling av kollagen

Her skal det diskuteres teorien bak en mulig metode for å svelle tørt lær til vanntrukket tilstand som skal legges til grunn for forsøkene som skal svar på problemstillingen: Er det mulig å gjenhydrere tørt lær for å behandle det som vanntrukket? Effekten av svelling har

vært anvendt i flere deler av garveprosessen, som i avhåningsprosessen, fjerning av uønskede elementer før garving, åpne skinnet for å inndrive mer virkestoff og for å mykgjøre læret. Prosessene påvirker også vanntrukket lær deponert i jord og i marine miljøer. Bienkiewicz diskuterer faktorer som kan få tørt skinn til å svulle som en del av oppfuktingsprosessen før garving og som gjør det enklere å innføre videre garvestoffer i skinnet. Kollagen er ikke løselig i vann men det sveller. Når tørt kollagen plasseres i en vannig løsning vil sistnevnte festes på kollagenet som sveller til det er likevekt mellom systemene. Tverrbindinger i kollagenet vil til en viss grad hindre denne prosessen og grad av svelling vil avhenge av mengde tverrbindinger. Løsningen vil kunne trenge inn i porer inni, og mellom fibriller og fordelingen vil være ujevn. Det er to prosessers som fremmer svelling i kollagenstrukturen og de er osmotisk og lyotropisk svelling, som begge skal beskrives her (Bienkiewicz 1983:228). Teori om svelling av kollagen er komplisert da tørt kollagen kan beskrives som en strengt ordnet polymer som indikerer en krystallinsk oppbygning og ingen teori om svelling av krystallinske polymerer eksisterer. Teorier om svelling av amorfe polymerer finnes men er mer korrekt anvendt på polymerer som gelatin. Når det i tillegg er andre stoffer enn vann og kollagen med i prosessen, som ved garveprosessen, må man basere resultater på erfaringer for å forstå prosessen. I praksis vil både osmotisk og lyotropisk svelling foregå samtidig, bare i ulik grad (Bienkiewicz 1983:230). Det er pH verdien, og mengde og type elektrolytter som avgjør grad og type svelling (Florian 1987:41).

Osmotisk svelling, også kalt Donnan svelling, er en effekt av høy konsentrasjon av bundet ioner inne i kollagenstrukturen. Det skjer når kollagenet er i en løsning med lav konsentrasjon av ioner og pH er utenfor kollagenets isoelektriske punkt. Den største svellende effekten oppnås ved pH på 2 og 12. Mellom pH 4 og 8 skjer det lite i forhold til svelling (Bienkiewicz 1983:229). Prosessen gir en gjennomskinnelig skinn hvor fibre er glassaktige og presset sammen da de har svellet i bredde og krympet i lengde. Om ikke ekstrem svelling har skjedd er prosessen reversibel (Florian 1987:41) Reversering av effekten gjøres ved belastning på fibre, forandring i pH eller ved å øke konsentrasjonen av ioner ved salter (Bienkiewicz 1983:229)

Lyotropisk svelling skjer i løsninger med salter, enten ved høy konsentrasjon av salter (over 0,5 Molar) ved de fleste pH-verdier eller ved lavere saltkonsentrasjon og i nærmest nøytral pH. Svellingen fører til mindre sammenheng i strukturen og totalt mindre svelling enn ved osmotisk svelling. Fibrene endrer ikke utseende og effekten er ikke totalt reversibel i følge Bienkiewicz (Bienkiewicz 1983:229-235). Svellingen endrer ikke skinnets utseende men fører

til en løsere fiberstruktur. Fibrene sveller i bredden men ikke i lengden og ekstrem svelling kan nedbryte fibre til fibriller. I følge Cifferi er effekten av lyotropisk svelling fullt reversibel mens Gustavson mener effekten bare er delvis reversibel ved fjerning av saltene (Florian 1987:42).

Teorien bak svelleprosessene skal brukes til å utføre forsøk på lufttørket, tidligere vanntrukket lær, og det er først og fremst den osmotiske svellingen som skal utprøves. Løsningen som skal swelle læret skal ha lav konsentrasjon av ioner, eller lav ionestyrke, og pH rundt de verdiene der kollagen sveller mest, pH 2 og 12. Det gjøres ved å bruke den sterke syren saltsyre, HCl, og den sterke basen Natriumhydroksid, NaOH. Siden de er sterke vil de protolysere fullstendig og danne ioner, og konsentrasjonen blir lav siden løsningen fortynnes til valgte pH verdier. Det er tidligere gjort flere studier av syrer og basers svellende effekt på kollagenfibre som alle viser den svellende effekten til kjemikaliene valgt. Se blant annet Bowes og Kenton (1949). I tillegg til forsøk basert på osmotisk effekt skal det gjøres forsøk på å swelle det tørre læret i vann. Det har blitt rapportert at det er mulig av Volken (2001) og Carlsson (1980). Om det er en lyotropisk svelling som skjer på grunn av salter som har kontaminert læret gjennom deponering i jorden eller i marinekontekst eller om årsaken er at de hydrofile gruppene i læret fortsatt er tilgjengelig for reaksjon med vann er usikkert. På grunnlag av de nedbrytningsmekanismer som ble beskrevet ovenfor er det tydelig at disse forsøkene nevnt her medfører en risiko for økt nedbrytning av læret. Forsøkene diskuteres i kapittel 5.

4. Beskrivelse av praktiske forsøk

I generell metodikk kapitlet ble bakgrunnen for den praktiske fremgangsmåten diskutert, med vekt på hvorfor og til en viss grad hvordan analysene og behandlingen gjennomføres. Her skal den praktiske fremgangsmåten beskrives til den grad at undersøkelser og behandling kan reproduseres ved en senere anledning.

4.1 Kort beskrivelse av behandlingene

Utgangspunktet for forsøkene er vanntrukne ubehandlede lærprøver i to ulike størrelser. De største prøvene vil benyttes for å vurdere effekten av forsøkene gjennom vekt, krymping og CARS-metoden. De mindre prøvene vil benyttes til destruktive analyser som undersøkelse av fuktinnhold, SEM analyse, pH og krympingstemperatur. De største prøvene ble dokumentert før, underveis og etter forsøkene. For enkelthetens skyld blir alle trinn av forsøksprosessen, også utgangspunktet, betegnet som forsøk. Alle forsøkene korresponderer til et sett med én større og tre mindre lærprøver. Forsøkene som ble gjort var:

- Vanntrukket lær beholdes i opprinnelig tilstand for å brukes som kontrollprøve og representerer prøvenes utgangspunkt. Prøve 1.
- Vanntrukket lær lufttørkes. Skal representere effekten av tørking på lær som ikke er behandlet med impregneringsmiddel. Prøve 2
- Vanntrukket lær konserveres med vanlig metode. Representere vanlig konserveringsmetode som de gjenhydrerte prøver skal sammenlignes med. Prøve 3 og 4.
- Svelleforsøk med destillert H₂O (l) på lufttørket lær. Prøve 5.
- Svelleforsøk med 0.001M HCl, pH 3, på lufttørket lær. Prøve 6.
- Svelleforsøk med 0.01M HCl, pH 2, på lufttørket lær. Prøve 7.
- Svelleforsøk med 0.001M NaOH, pH 11, på lufttørket lær. Prøve 9.
- Svelleforsøk med 0.01M NaOH, pH, 12, på lufttørket lær. Prøve 10.
- Forsøk med 0.01M HCl på vanntrukket lær for å vurdere effekten av syre på lær. Prøve 8.
- Forsøk med 0.01M NaOH på vanntrukket lær for å vurdere effekten av base på lær. Prøve 11.

Alle overnevnte forsøk, med unntak av de to første, ble deretter behandlet med PEG 400 etterfulgt av frysetørking. Vanntrukket lær ble oppvart i kjøleskap frem til behandling, det tørre læret ble oppvart på laboratoriet. Temperatur og relativ luftfuktighet ble målt over en periode på 10 dager i junimåned med et håndholdt digitalt hygrometer. Resultatet viste store svingninger, temperaturen svingte fra 18.0 °C til 21.6 °C og den relative luftfuktighet svingte fra 46.3 til 82.9. Alle forsøk og behandlinger ble utført i romtemperatur i laboratoriet.

4.2 Preparering av testmaterialet

Det var ønskelig at lærprøvene skulle være likest mulig ved oppstart av forsøkene slik at lærets tilstand etter behandling ville reflektere behandlingens effekt og ikke ulik opprinnelige tilstand. Ved å sikre størst mulig grad av ensartethet før forsøkene ville det trolig være enklere å se eventuelle effekter av forsøkene. Siden prøvematerialet var et større stykke lær var det mulig å velge fra hvor prøvene burde tas fra. Kantlæret var synlig mer nedbrutt med både delaminering og tydelig skjørhet i narv og struktur. Området som ble valgt var et område med tilsynelatende homogent materiale i relativ god stand, uten synlige skader eller stor grad av nedbrutthet. Hvert forsøk som er beskrevet ovenfor ble utørt på én eller to store prøver og tre små. Lærprøvene ble skjært ut med skalpell etter en spesiell metallmal med dimensjonene 5 x 3 cm. Disse ble brukt til å gjøre ikke-destruktive undersøkelser på makronivå. Noen av de store prøvene ble delt i 4-6 deler for å få mindre prøver til de destruktive analysene på mikronivå. I utgangspunktet var alle prøvene vanntrukne. Det ble ikke notert hvor de ulike lærprøvene kom fra i det utvalgte området da dette menes å være uvesentlig i denne sammenheng.

4.4 Gjennomføring av forsøkene

Før forsøkene startet ble det gjennomført forundersøkelser for å avgjøre hvor lenge lærprøvene skulle tørke. Videre ble det undersøkt hvor lenge prøvene skulle behandles i svelleforsøkene og hvor lenge prøvene skulle tørkes i frysetørkingsprosessen.

4.4.1 Forundersøkelser for å bestemme behandlingstid

For å finne ut hvor lang tid prøvene skulle tørkes før de hadde avgitt overskuddsvannet, og hadde blitt stabilisert i romtemperatur, ble to vanntrukne lærprøver fra forskningsmaterialet lagt til lufttørking og prøvene ble veid daglig. Når vekten hadde stabilisert seg ble det ansett som tørt og at den prosessen som konserveringslitteraturen advarer mot skulle ha skjedd.

Det ble også utført testforsøk for å avgjøre hvor lenge lærprøvene skulle behandles med de eksperimentelle forsøkene. Omriss til fire vanntrukne lærprøver på ca 1,5-1,5 cm ble tegnet opp på melinex-ark. Deretter ble lærprøvene lufttørket til vekten stabiliserte seg. Det tok ca tre døgn, men prøvene ble først behandlet etter ti dager. Omrisset ble på nytt tegnet opp og svelleforsøkene kunne starte. Hver lærprøve skulle behandles i de ulike syre- og baseløsninger beskrevet ovenfor. Prøvene ble jevnlig tatt ut av løsningen og omrisset ble skissert opp etter ca 30 min, 1 t, 2 t, 8 t og 16 t. Omrissene viste at læret svellet mye i begynnelsen av behandlingstiden i de fire løsningene og ingen videre svelling utover i behandlingsforløpet. Det ble derfor bestemt at forsøkene ikke trengte å vare lengre enn 30 minutter.

Fremgangsmåten for å finne behandlingstid for svelleforsøk med vann var den samme som ovenfor med unntak av intervallene for opptegning av omriss. Det ble gjort ca hver tolvte time i fire dager. Resultatene viste at prøven svellet mest de første 24 timene, og deretter var det liten endring i størrelse. Forsøks tiden ble bestemt til 48 timer.

I konserveringslitteraturen er det variasjon på hvor lenge lær blir frysetørket, og tiden varierer fra noen timer til flere dager men litteraturen forklarer ikke hvor mye materiale som behandles i hver omgang. Det er logisk at tørketiden blir lengre når mer materiale skal tørkes og dermed mer vann sublimeres. Derfor ble det bestemt å utføre en prøvefrysetørking på to vanntrukne ubehandlede lærprøver. Etter to timers nedfrysning (pre-freeze mekanisme) ble den ene prøven frysetørket i to timer og den andre prøven ble frysetørket i fire timer. Prøven med minst tørketid hadde et lite mørkt område på undersiden av prøven ved endt tørketid. Videre mistet prøven vekt over de neste dagene. To timer i frysetørking ble ansett som for kort tid. Prøven med lengst tørketid virket tørr etter behandlingen og de neste dagene tok læret opp fukt. Derfor var fire timer frysetørking nok. Testen ga en indikasjon på tidsforløpet, men siden flere lærprøver skulle frysetørkes var det vanskelig å bestemme tørketid på forhånd. Ifølge Andersen er lær et materiale som kan frysetørkes relativt raskt (Andersen 1993:211).

4.4.2 Gjennomføring av eksperimentelle forsøk

Det ble gjort forsøk på å svelle tørt lær med vann, saltsyre og natriumhydroksid. Hvert forsøk ble utført på én stor og tre små lærprøver. Svelleforsøk med vann ble utført på destillert vann, og kontrollprøvene til sammenligning for å undersøke effekten av tørkeprosessen var prøve nr. 3 og 4, som var vanntrukne prøver behandlet med PEG 400 og frysetørket. Denne metoden omtales som vanlig konserveringsmetode her.

Det ble gjennomført tre forsøk med saltsyre på materialet. To forsøk var på tørt lær for å svelle prøvene, pH i løsningene var henholdsvis 2 og 3, og det siste forsøket ble utført på vått lær for å undersøke om det var mulig å skille ut effekten av saltsyre fra effekten av tørkeprosessen. Det ble brukt den sterkeste konsentrasjonen av løsning, pH 2, til sistnevnte forsøk. Samme fremgangsmetode ble benyttet til forsøkene med natriumhydroksid, der to svellforsøk ble utført på tørre prøver og ett på en vanntrukket prøve, for å isolere effekten av basen. På tørre prøver ble løsninger med pH 11 og 12 brukt, og på den vanntrukne prøven ble løsning med pH 12 anvendt.

De store lærprøvene ble dokumentert som beskrevet ovenfor, og deretter lagt i hver sin løsning sammen med tre mindre prøver. Prøvene som ble behandlet med destillert vann lå i 48 timer, mens prøvene som ble behandlet med syre og base lå i 30 minutter. Etter ferdig behandlingstid ble de store lærprøvene kontrollert mot omrisset fra da prøvene var vanntrukne. Da alle prøvene hadde svellet som forventet ble behandlingen avsluttet. Omrisset av de store prøvene ble på nytt tegnet opp. Læret som ble behandlet med syre og base ble hver for seg lagt til utskylling under rennende vann i ca to døgn, og avsluttet da rens vannet hadde nøytral pH. Læret som ble behandlet med destillert vann ble lagt kaldt i tett beholder i påvente av videre behandling.

4.4.3 Konserveringsbehandling av lærprøvene

Læret ble impregnert i en 2 liters 30 % PEG 400-løsning. Akkurat som for frysetørking er det stor variasjon i impregneringstiden beskrevet i konserveringslitteraturen. Behandlingstiden ble bestemt til å være ca. 4 uker basert på egne tidligere erfaringer, men i praksis lå læret i løsningen i litt over 5 uker. Etter endt behandlingstid ble overskudds-PEG 400 fjernet ved å presse tørkepapir mot lærprøvene. Deretter ble de store prøvene veid og omrisset tegnet opp. De tre små lærprøvene som fulgte hvert forsøk ble ikke dokumentasjon. Læret ble deretter

frysetørket. Prøvefrysetørkingen hadde gitt en indikasjon på tidsforløpet, men som en ekstra kontroll ble det plassert en større vanndråpe i en plastikkboks på hyllen sammen med læret. Maskinen brukte ca. 2 timer på å nedfryse prøvene og komme ned til gitte forhåndsinnstillinger på -15 °C hylletemperatur og -48 °C i kondensatoren. Da ble frysetørkingsprosessen startet og trykket sank til 0.063 hPa (hectoPascal) over ca. én times tid. Hylletemperaturen steg til mellom 16-17 °C, mens kondensatoren var stabil. Frysetørkingen ble avsluttet etter 4 timer. Da så prøvene tørre ut og vanndråpen hadde sublimert.

4.3 Dokumentasjon, undersøkelse og analyse av forskningsmaterialet

De vanntrukne lærprøvene ble vilkårlig nummerert. Deretter ble de fotografert, veid og omrisset ble tegnet opp på et transparent melineks ark. Fotografering ble gjentatt etter at prøvene ble lufttørket og etter ferdig frysetørking. Opptegning av omriss og veiing ble gjentatt etter hvert nye trinn i forsøksprosedyren; etter lufttørking, etter svelleforsøk, etter PEG impregnering og etter frysetørking.

4.3.1 Identifisering av forskningsmaterialet

Identifisering av opphavsdyret gjøres på basis av narvmønsteret/ tomme hårsekker som dannes når epidermis og hår fjernes i fremstillingen av lær. Forskjellige dyr har ulik størrelse, tetthet og spredning av hår/pels som gir opphav til identifiserbare mønstre i narven. En vanntrukket ubehandlet stor lærprøve ble tørket lett ved å presse den mot tørkepapir for å lettere kunne se detaljer i narven. Lærprøven ble undersøkt i et arbeidsmikroskop ved 40x forstørrelse og narvmønsteret ble sammenlignet med nye lærprøver fra ulike dyr og bilder fra litteraturen (Haines 1981:9-11, Hansen 1980:115-123).

Identifisering av garvemetode ble gjort med våtkjemisk prøveuttak fra de små lærprøvene. Teorien er at Fe(III) ioner vil reagere med fenoler i garvestoffene og danne en mørkt blå/grønn farge. Testen ble utført både på det vanntrukne læret og nytt vegetabilsk garvet kalvelær for å sikre at metoden og kjemikaliene fungerte som metoden beskriver. Metoden er hentet fra Odegaard (Odegaard *et al* 2000:152-153). Det ble laget en 2 % jern (III) sulfat løsning ved å tilsette 0,5 g. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ til 25 ml destillert vann. To små fiberprøver fra hvert lær ble trukket ut av lærets fibernettnettverk med en pinsett og plassert i hver ende av et mikroskopglass. Mikroskopglasset ble plassert over en hvit bakgrunn for at det skulle være

lettere å observere fargeendringer. Først ble forsøket utført på kontrollprøven, det nye vegetabilsk garvede læret. Prøven i den ene enden av mikroskopglasset fungerte som fargereferanse. En dråpe destillert vann ble dryppet på prøvene i begge ender av glasset, og deretter ble de dekket med dekkglass. Med en pipette ble det tilsatt en dråpe jern (III) sulfat til det ene dekkglassets kant. Med filterpapir mot den andre siden av dekkglasset kunne løsningen trekkes gjennom og under dekkglasset slik at fibre ble gjennomstrukt med jern (III) sulfat løsningen. Dette ble gjort to ganger for å være sikker på at jern (III) sulfat reagerte. Deretter ble samme prosedyre utført på det vanntrukne læret.

4.3.2 Undersøkelse av forskningsmaterialet på makronivå

Dokumentasjonen beskrevet i 4.3 ble brukt for å vurdere endringer i læret på makronivå gjennom prosessen. I tillegg ble det gjort vurderinger av lærets tilstand gjennom CARS metoden. Det var de store lærprøvene som ble vurdert her.

CARS

Hver lærprøve ble vurdert før behandling, i vanntrukket tilstand og etter avsluttende konserveringsbehandling. Resultatene ble notert i et skjema. Den upubliserte støtteprotokollen fra Suenson-Taylor og Sully ble benyttet for veiledning. Til hver kriteriekategori følger en seksdelt skala som beskriver tilstand. Der det var vanskelig å plassere tilstand ble den laveste poengverdien valgt. Undersøkelsen ble gjort under samme forhold begge gangene, det vil si i dagslys på laboratoriet. Prøvene ble forsøkt vurdert på mest mulig "blind" måte, det vil si uten forkunnskap om hvilke forsøk som hadde vært prøvd ut på prøven ved å ha en medhjelper som valgte ut prøvene til vurdering og la de tilbake. Det skal beskrives hvordan kategoriene over kriterier ble forstått. Disse ble diskutert gjennom korrespondanse med Amanda Watts fra University College of London som har konserveringspraksis på Museum of London, og jobber med CARS metoden på arkeologisk lær. Kategoriene skal lede undersøkelsen fra makro til mikronivå. "Lack of cohesivity" beskriver fiberstrukturen på makronivå og overflatens integritet. Ifølge Watts undersøkes denne ved å se på hvordan lærstrukturens lagdeling, narv og oppsplitting ved delaminering, henger sammen. Dette gjøres ved å se på fragmentkanter, men siden det her er skapt kunstige kanter på prøvene vil vurderingen gjelde tilstedeværelsen og tilstand på narvlag. Hensikten med dette er å vurdere om forsøkene virker destruktivt på narvlaget. "Friability" gjelder grad av skjørhet i narvlag og avdekket fibernettsverk. Det undersøkes ved å skrape lett på overflaten. Hensikten er igjen å se etter

endring etter forsøkene. De to nevnte kategoriene henger tett sammen men avdekker ulike konsekvenser av forsøkene. "Flexibility" gjelder i forhold til gjenstanden. For poeng 4 må den verken være for fleksibel eller for stiv. Kriteriet "Lack of physical integrity" beskriver skader og nedbrytning fra bruk og deponering i jorden. Den beskriver om gjenstanden henger sammen eller ikke og ble valgt bort her da kategorien passer til å beskrive en gjenstand og ikke kunstig lagde prøver. "Mineral Content" ble også valgt bort siden kategorien skulle undersøkes i laminerte områder på gjenstander. Etter ferdig vurdering ble poengene lagt sammen og de med lavest poengsum ble regnet som i dårligere tilstand enn de med høyere poengsum.

4.3.3 Undersøkelse av fibernettverket

SEM-EDS

SEM-EDS analyse ble utført på Naturhistorisk Museum av Overingeniør Hans Jørgen Berg ved Seksjon for Konservering og Forskningsteknikk. Apparatet som ble brukt var et Hitachi S-3600N Scanning Electron Microscope med lav vakuum. Prøvene kan være opp til 22 x 22 cm store og på grunn av lav vakuum effekten er det ikke behov for et ledende belegg, noe som gjøre at metoden ikke trenger å være inngripende eller destruktiv. I tillegg har apparatet mulighet til å analysere våte prøver ved å fryse prøven raskt ned for å unngå dannelsen av krystaller i strukturen. Våte prøver kan ikke være større enn 1 x 1 cm og siden prøven fryses kan metoden sies å være både inngripende og destruktiv (Hans Jørgen Berg personlig kommunikasjon). Siden formålet med analysen var å undersøke de ulike behandlingenes effekt på læret og fibernettverket ble det tatt tverrsnittbilder av lærprøvene beskrevet i 4.1. I tillegg ble det gjort en EDS analyse av partikler som hadde høyere tetthet enn læret på vanlig konservert vanntrukket lær for å se etter kontaminerende stoffer fra funnkontekst. Det var de små lærprøvene som ble benyttet i analysen, og de 1.5 x 1.5 cm store prøvene ble delt i to og bildet ble tatt på innsiden av en av disse to halvdelene.

Fuktinnhold

Fuktinnhold i forskningsmaterialet ble målt på prøver fra forsøkene beskrevet i 4.1, med unntak av den vanntrukne ubehandlede prøven. Analysen ble utført på to prøver fra hvert forsøk, og på tre prøver fra de tørre prøvene. Det ble ikke ansett som relevant å måle fukt fra

en vanntrukket prøve da denne ikke kunne klimatiseres uten å tape en mengde vann. Men om det skulle være interessant å finne ut hvor mye vann det var i det vanntrukne læret, vil det til en viss grad kunne undersøkes ved å se på vektendring gjennom prosjektet. Her beskrives først metoden brukt for å måle fuktinnhold. Metoden er utarbeidet for bruk på historisk lær, men det antas at denne også kan brukes på det aktuelle materialet. En av de små lærprøvene klippet opp slik at en større del av lærets overflate kunne reagere med gitte klimatiske forhold, 20 °C og 65 % RF. Et mikroklima ble skapt i en eksikator ved å blande en mettet saltløsning av saltet natriumnitritt, NaNO₂. Prøvene ble lagt på små merkede glasskåler og ble klimatisert over natten. Deretter ble prøvene veid med en analysevekt, Precisa 205A SCS fra Swiss Quality, og plassert i ovnen i 24 timer på 102 °C. Deretter ble læret veid igjen og vektdifferansen antas å være fukttap (Thomson2006: 64). Prosentvis ble tap kalkulert ved: $(\text{vekt før tørking i ovn} - \text{vekt etter tørking i ovn}) / \text{vekt før tørking i ovn} \times 100$.

4.3.4 Undersøkelse av kollagenfibrenes stabilitet

pH

Målinger av pH ble gjort på de små lærprøvene fra forsøkene beskrevet i 4.1, og underveis for å kontrollere løsninger og skyllevann med "Seven Easy" pH meter s20 fra Mettler Toledo. Det ble tatt trippelmålinger ved hver måling for å sikre mot feil i apparatet og måling, og pH verdien gitt som resultat er gjennomsnittet av de tre målingene. Det ble brukt destillert vann til alle analyser, eksperimentelle forsøk og konserveringsbehandlinger, men til utskylning av kjemikalier måtte springvann benyttes. Både det destillerte og springvannet ble tatt fra konserveringslaboratoriet i Frederiksgate 3, UiO, hvor alle praktiske forsøk ble utført. Måling av lærets pH før og etter behandling ble gjort etter en standard metode (Thomson 2006:61). Forholdet mellom lærprøvene og vannet var 1 g:50 ml. Ett gram av hver prøve ble klippet opp i små biter slik at det destillerte vannet kunne reagere med mest mulig av lærets overflate. Bitene og vannet ble lagt i en lukket beholder i 24 timer og deretter målt.

Analyse av krympingstemperatur

Metoden er hentet fra Larsen et al. (1993) og egne notater fra tidligere analyser av historisk lær. Instrumentet som ble brukt var en Mettler Toledo FP90 kontrollenhet (Central Processor) tilkoblet et varmebord (hot stage) FP82HT. Observasjonene ble gjort under et

stereomikroskop ved 40x forstørrelse. En av de små prøvene fra hvert forsøk ble delt i to, og et lite prøveområde på ca 2x2 mm ble tatt ut, tre ganger for hvert forsøk. Prøven ble plassert i konkaviteten i et mikroskopglass. Prøven ble fuktet med noen dråper destillert vann og etter ca ti minutter var prøven gjennomfuktet. Fibre ble tatt ut fra fibernetverket. Det er kun behov for noen få fibre til hver prøve og tre prøver ble analysert fra samme område. Da får samstemte resultater større gyldighet. Fibrene ble trukket eller skrapet ut fra fibernetverket med pinsett eller prepareringsnåler, avhengig av hvor fast fibrene holdt sammen. Fibrene ble preparert i konkaviteten under mikroskop slik at de ble mest mulig adskilt. Deretter ble konkaviteten fylt opp med noen dråper destillert vann og et dekkglass ble lagt over. Prøven ble plassert på varmebordet og bordet ble plassert under mikroskopet ved 40x forstørrelse. På kontrollenheten ble minimumstemperatur (ca. romtemperatur) og maksimumstemperatur (100 °C) innstilt. Temperaturstigningen var 2 °C per minutt. De fem krympingsintervallene ble registrert manuelt. De fem intervallene:

- Intervall A1: Individuelle fibre kryper sporadisk og ikke kontinuerlig.
- Intervall B1: Individuelle fibre krymper kontinuerlig.
- Intervall C: To eller flere fibre krymper samtidig og kontinuerlig.
- Intervall B2: Likt som intervall B1.
- Intervall A2: Likt som intervall A1.

Hovedkrympingsintervallet er start temperaturen for intervall C, T_s til B2, som beskrives som ΔT . Den indikerer hvor nedbrutt et lær er. Det er også interessant å se på lengden av alle intervaller under ett, det vises ved ΔT_t ($T_{\text{last}} - T_{\text{first}}$).

5. Resultat av forsøk og analyse

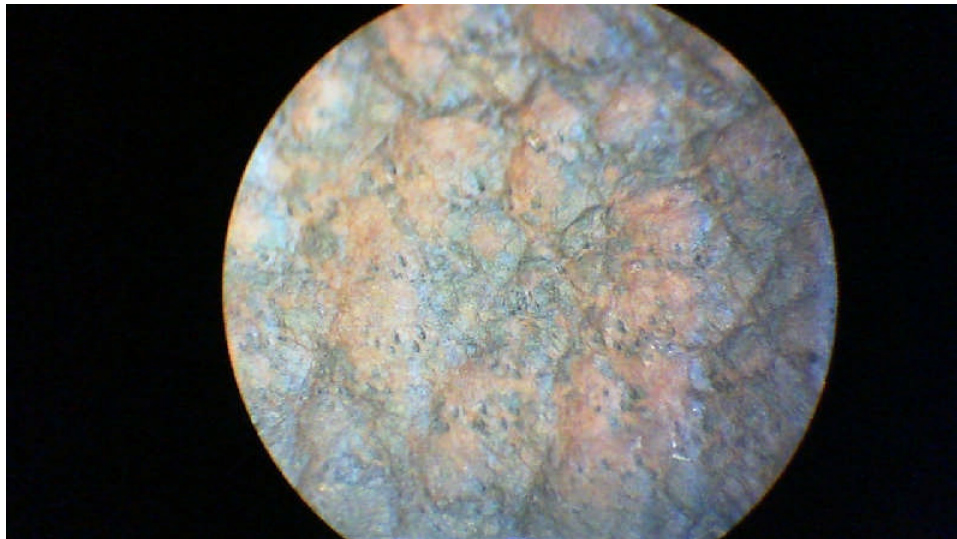
De eksperimentelle forsøkene og konserveringsbehandling ble utført som beskrevet i foregående kapittel. Resultatene presenteres her samtidig som det vurderes og diskuteres hvilke slutninger som kan trekkes om effekt av forsøkene i forhold til problemstillingene: Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket arkeologisk lær? Og: Er det mulig å gjenhydrere tørt lær for å behandle det som vanntrukket?

5.1 Dokumentasjon og identifisering av forskningsmaterialet

Materialet ble dokumentert ved hjelp av fotografering, opptegning av omriss og vekt før, underveis og etter forsøkene og behandling. Resultatene finnes som vedlegg II, III og IV.

Identifisering av opphavsdyret

Etter undersøkelse av narvmønsteret under stereosmikroskop ved 40x forstørrelse ble det fastslått at læret trolig kom fra en type sau, se figur 5. og vedlegg V. Siden læret er vanntrukket og dermed svellet, og noe av narven mangler, vanskeliggjøres nærmere bestemmelse av type sau, og det er også en mulighet for at læret kan komme fra geit siden mønstret ligner. Det har vært, og er vanlig å bruke både sau og geit til lærframstilling (Volken 2001:38).



Figur 5: Bilde av narven til forskningsmaterialet, 40 x forstørrelse.

Dyrearter har endret gjennom årene og det er mulig at også narvmønsteret har endret. Mønsteret er også forskjellig fra ulike plasser på dyrekroppen siden pelsen er forskjellig. Spesielt vanskelig kan det være å skille mellom sau og geit (Hansen 1980:112). Tykkelse på

skinnet fra sau er relativt tynn, fra ca 0.8-3 mm. Nettverksfibrene er tynnere og mindre sammenvevd enn hos andre dyr, noe som gir et mykt lærprodukt (Haines 2006b:12-15). På grunn av de mange fettcellene som ligger mellom narv og fibernettverket vil det være en relativt stor risiko for spalting av lagene eller delaminering når skinnet omgjøres til lær. Sauearter med mye ull vil etterlate en åpen og løs skinnstruktur som kan gi mindre gode resultater ved lærframstilling (Larsen og Rahme 1999:23). I denne sammenheng betyr det at forskningsmaterialet kan være delaminert eller i fare for delaminering, og mulig også fare for tap av sammenheng i nettverket ved å utsette materialet for nedbrytende kjemikalier. Det er av betydning når SEM bildene skal undersøkes. Et løsere område i fibernettverket kan grunnes råmaterialets egenskaper fremfor nedbrytningsårsaker.

Identifikasjon av garvestoffer

Kunnskap om garvemetoden er av interesse i forhold til videre analyser av materialet og for forståelse av de prosessene læret tidligere har blitt påvirket av. Garvemetoden påvirker lærets pH og krympingstemperaturen, og denne kunnskapen er derfor avgjørende for å forstå resultatene fra nevnte analysemetoder. I tillegg er ulike garvestoffer mer utsatt for forskjellige nedbrytningsmekanismer.

Det ble forsøkt påvist fenoler fra garvestoffene i læret ved en våtkjemisk analyse. For å være sikker på at metoden og kjemikalien fungerte ble testen også utført på et nytt vegetabilskarvet kalvelær hvor fenolene reagerte og ga et mørkt blått utslag. Analysen påviste ikke vegetabilskarvestoffer i det vanntrukne læret. Som nevnt tidligere menes det at læret må være garvet med vegetabilskarvestoffer for å bevares i vanntrukket kontekst. I tillegg er læret trolig fra 1700-tallet, en periode hvor vegetabilskarvemetoder var mest anvendt. Det ble derfor avgjort at det ikke var behov for ytterligere analyser for å forsøke å påvise andre garvestoffer. Våtkjemiske analyser har størst bruksområde på historisk eller etnografisk lær da arkeologisk lær ofte er utvasket for det meste av garvestoffer og kontaminert av omkringliggende jordmasser som gjør påvisning av garvestoffer problematisk (Brickley 1991:23).

5.2 Resultat av svelleforsøk

Her skal resultatene fra undersøkelse og analyse av svelleforsøkene presenteres. Resultatene fra hver analysemetode vil bli adskilt, og under hver metode diskuteres hvilke slutninger som kan gjøres om svelleforsøkene med vann, saltsyre og med natriumhydroksid. Basert på teori om vann og kollagenforhold, og henvisninger til empiriske eksempler i konserveringslitteraturen, skal det vær mulig å swelle et ubehandlet tørt lær med vann. Det kan forklares med at lærets polare områder ikke har kollapset under selve tørkeprosessen, og at lærer ikke har vært tørt over lengre tid slik at nedbrytningsmekanismer ikke har innført flere tverrbindinger. Eller så kan det være et resultat av lyotropisk svelling av lærer. Det skjer når det er salter i løsningen. Svelling med syre og baser er et resultat av osmotisk svelling. Effekten av forsøkene skal vurderes gjennom å undersøke tilstand til prøvene. Tilstand beskriver både egenskaper som våt, tørr, fleksible, og grad av nedbrytning.

5.2.1 Undersøkelse av forskningsmaterialet på makronivå

Her skal tilstanden til prøvene vurderes etter i hvilken grad de ble tørket, swullet og konservert, og hvordan forsøkene har påvirket prøvene i forhold til bevaring og nedbrytning.

Fotografi og omriss

Lærer ble dokumentert underveis for å vurdere endringer på makronivå med fotografi, omriss og vekt. Fotografiene viser at prøvene var i relativt god tilstand før forsøkene startet, i den grad at de ikke var delaminerte, hadde skjøre kanter eller mye manglende eller skjøre narv. Dette diskuteres videre nedenfor. Fotografiene og omrissene viser at lærer krympet i tørkeprosessen og at samtlige prøver swullet nesten til opprinnelig vanntrukket størrelse etter gjenhydrering. Krympingen førte til noe deformering av alle prøvene, men melineksarket ble bøyd etter prøven for å få med den faktiske størrelse og ikke grad av deformasjon.

Gjenhydrering med vann førte prøven tilbake til opprinnelig vanntrukket størrelse, se vedlegg III. I tillegg ble prøven fleksibel igjen, det samme gjelder for alle prøvene etter gjenhydrering ved svelling og konservering. Årsaken til at prøve 5 gjenhydrert med vann var nærmere vanntrukket størrelse etter konservering enn kontrollprøvene 3 og 4 kan tyde på at årsak til svelling i lærer var den lyotropiske effekt som har brutt bindinger i lærer og impregnert prøven med mer PEG 400 enn i kontrollprøvene. Om det var de samme polare områdene som

holdt vann i strukturen da prøven var vanntrukket som reagerte, ville størrelsesforskjellen mellom vanntrukket og ferdig konserverert være nærmer det vi finner i kontrollprøvene 3 og 4. Det må spesifiseres at prøvegrunlaget er for tynt til å trekke generelle konklusjoner, og at effektene som vises i resultatene kan være resultat av tilfeldigheter, som forskjell i tilstand før forsøkene startet. Det samme gjelder resultatene fra alle forsøkene og vil ikke gjentas under hver vurdering av forsøk og effekt.

Forsøkene på svelling med saltsyre viser at prøve 6 og 7 svellet til opprinnelig vanntrukket størrelse, det er muligens litt svakere effekt på prøve 7 med pH 2. Dette strider mot teorien om osmotisk svelling og maksimum svelling ved pH 2 og 12. Forskjellen er minimal og kan være et resultat av opprinnelige ulikheter i prøvene. Det viser også at prøve 8 er nærmere den opprinnelige vanntrukne størrelsen enn prøve 3 og 4 er, som tyder på at forsøket med saltsyre på vanntrukket prøve har brutt bindinger i læret slik at mer impregneringsmateriale har kommet inn i strukturen enn ved vanlig konserveringsmetode.

Svelleforsøkene med natriumhydroksid viser at disse prøvene svellet mye men ikke helt tilbake til vanntrukket tilstand. Det er lite forskjeller mellom resultatene fra de to forsøkene. Forskjellen kan stamme fra at prøve 9 og 10 krympet mer i tørkeprosessen. Det er svært små forskjeller mellom alle de tørre prøvene, maksimalt 2 mm. Det er mulig tørkeprosessen innførte flere tverrbindinger om disse prøvene var mer nedbrutt enn de andre. I forhold til kontrollprøvene ser det ut til at forsøket på prøve 11 med natriumhydroksid har svellet strukturen slik at mer impregneringsmateriale har trengt inn i denne strukturen enn i prøve 3 og 4.

Osmotisk svelling fører de polare områdene lenger fra hverandre og kan dermed bryte hydrogenbindinger, samt løse ionebindinger, noe som kan gjøre flere polare områder tilgjengelig for reaksjon med vann og PEG 400. Ifølge Bienkiewicz vil alder og lagring av kollagen øke antall tverrbindinger som reflekteres i kollagenets minkende evne til å svulle i syre og base (1983:190). Det innebærer at tidsaspektet er vesentlig i forhold til å vurdere om lær kan svelles, og her gikk det relativ kort tid mellom tørking og gjenhydrering. Det har muligens vært avgjørende i forhold til grad av svelling her. I tillegg til svelling kan slik behandling føre til hydrolytisk nedbrytning og utvaskning av garvestoffer. Under forsøkene avga prøvene behandlet med natriumhydroksid en mørk farge i løsningen, men det er usikkert hva det var. Det kan ha vært kontaminerende partikler i fiberstrukturen, eller løselige garvestoffer, eller en kombinasjon av disse siden salter kan bindes til garvestoffer og danne

mer løselige produkter. Videre er det interessant å undersøke hvordan svellingen har påvirket lærprøvene i forhold til bevaring og stabilitet.

Vekt

Oversikt over vekt gjennom forsøkene og konserveringsbehandling ble brukt for å vurdere hvor lang tid det tok før prøvene hadde blitt lufttørket, hvor mye vann prøvene tok opp etter gjenhydrering, og hvordan prøvene innstiltes etter klima på laboratoriet. Det ble ikke trukket noen slutninger fra resultatene som ble brukt til overvåking av forsøk og konserveringsbehandling. Oversikten presenteres som i vedlegg IV.

CARS

Analysen ble tilpasset denne oppgaven og ble gjort etter tre kategorier 1: Mangel på sammenheng, 2: skjørhet og 3: Fleksibilitet, og resultatet er presentert i figur 6. Når poengsummen legges sammen regnes ikke fleksibilitet med. Dokumentasjonsbilder fra vedlegg II, kan benyttes for å undersøke resultatene.

P	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8	8	9	9	10	10	11	11
	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E
1	6	-	6	-	5	5	5	5	5	5	4	4	5	5	5	5	5	4	5	4	6	5
2	5	-	6	-	5	5	5	6	5	6	4	5	4	5	4	4	4	5	4	5	5	5
3	4	-	4	-	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
T	11	-	12	-	10	10	11	11	10	11	8	9	9	10	9	9	9	9	9	9	11	10

Figur 6: Resultat fra CARS analyse. P: Prøver. F: Før bilde, vanntrukket tilstand. E: Etter bilde, ferdig konserverert. T: Total poengsum.

Resultatet viser at alle prøvene fikk høye og nesten like poengsummer, maksimum sum var 12 og minimum var 2, det viser at prøvene var i relativt homogene og god tilstand fra utgangspunktet. Forskjellen på den laveste og høyeste summen etter behandling reflekterer heller forskjeller i utgangspunktet enn påvirkning av forsøkene, foruten forsøk med natriumhydroksid. Disse har fått lavere poeng i kategori 1, etter behandling, som tyder på at

natriumhydroksid virker nedbrytende på narven, og læret. Nesten alle prøvene var mindre skjøre etter behandling. Det er to årsaker til det, vått materiale er skjørere enn tørt og impregneringsmiddelet har antagelig hatt en konsoliderende virkning på materialet. Alle prøvene var fleksible før og etter behandling. For resultatene etter behandling tyder det på at de tørre prøvene har svellet og blitt impregnert med PEG 400. I forhold til diskusjon ovenfor om prøve 9 og 10 var mer nedbrutt i utgangspunktet, tyder ikke resultatene herifra på at det stemmer. Prøve 9 og 10 fikk samme eller bedre poengsum for opprinnelig tilstand enn prøve 6 og 7.

5.2.2 Undersøkelse av fibernettverket

Fuktinnhold

For å måle fuktinnholdet i læret ble dette tørket i ovn som beskrevet ovenfor. Resultatene er å finne i figur 7. Ifølge Thomson vil et nytt garvet lær ha et fuktinnhold på ca 14 % mens et nedbrutt lær kan inneholde ned mot 10 % fukt om de analyseres under standardiserte forhold med temperatur 20°C og 65 % relativ luftfuktighet (Thomson 2006:64). Det var ikke mulig å klimatisere prøvene etter gitte standard da klimaet i laboratoriet svingte kraftig i den perioden hvor analysene ble utført. I disse forsøkene var den relative luftfuktigheten på rundt 70 %, noe som forklarer de høye resultatene og gjør det umulig å sammenligne med overnevnte verdier for nytt og nedbrutt lær. Men resultatene kan analyseres ved sammenligning av prøvene. Ifølge Horie er det bundte vannet ca 0.07g vann per gram tørr kollagen mens det frie vannet er mellom 0.07 og 0.25g per tørr kollagen (Horie 1992:37-38). Siden det er usikkert hvor mye vann som er igjen i lærstrukturen etter tørkning i ovn er det vanskelig å si hvilken type vann som ble tapt. Bienciewicz beskriver hvordan selv en lengre periode med tørking i ovn ikke fjerner alt vann. Ifølge Florian vil tap av det frie vannet føre til stivhet som er reversibel om ikke evnen til opptak er ødelagt (Florian 2006:41).

Prøve	Vekt i mg. 70 % RF	Vekt i mg. Etter tørking	Fukttap i mg.	Fukttap i prosent	Gjennomsnitt for hvert forsøk
2	216	186	30	13.9	
2	241	205	36	14.9	
2	316	271	45	14.2	14.3
3	366	316	50	13.7	
3	279	241	38	13.6	13.7
4	255	221	34	13.3	
4	260	225	35	13.6	13.5
5	300	261	39	13.0	
5	314	274	40	12.7	12.9
6	301	263	38	12.6	
6	344	299	45	13.1	12.9
7	272	236	36	13.2	
7	292	256	36	12.3	12.8
8	387	333	54	14	
8	293	269	39	13.2	13.6
9	311	273	38	12.2	
9	273	239	34	12.5	12.4
10	231	201	30	13	
10	311	272	39	12.5	12.8
11	325	280	45	13.8	
11	258	224	34	13.2	13.5

Figur 7: Oversikt over fukttap. Gjennomsnitt for PEG 400 impregnerte prøver: 13.1

Resultatene fra alle forsøkene fremstår som relativt høye og like. Tre av prøvene var tørre prøver fra tørkeforsøk og de resterende var PEG 400 impregnerte. Disse må behandles separat da PEG 400 er et hygroskopisk materiale som bindes til lærets polare grupper som dermed ikke reagerer med den relative luftfuktigheten, den funksjonen har impregneringsmiddelet overtatt (Andersen 1993:46). De tørre prøvene hadde et prosentvis tap på mellom 13.9 og 14.9 %. Det viser at strukturen ikke hadde kollapset totalt under tørkeprosessen slik at de polare gruppene dannet tverrbindinger som gjør læret lite påvirkelig for den relative luftfuktigheten. Resultatet støtter påstanden om at de vanntrukne prøvene i utgangspunktet var i relativ god tilstand. Når strukturen fortsatt har polarere grupper som er tilgjengelig for reaksjon er det mer sannsynlig at materialet kan gjenhydreres. De PEG 400 impregnerte prøver hadde prosentvis tap på mellom 12.2 og 14.0 %, og gjennomsnittet var 13.1 %. Prøve 3, 4, 8 og 11 hadde før

tørking i ovn høyere fuktinnhold enn de resterende prøvene. Prøvene som var gjenhydrert hadde noe lavere fuktinnhold enn gjennomsnittet. Det indikerer dannelse av noen tverrbindinger i læret gjennom tørkeprosessen som resulterte i mindre impregnering av PEG 400 enn i prøver som ikke hadde vært tørre og dermed hadde en åpnere struktur. Forskjellene mellom alle prøvene er svært små og viser at gjenhydrering og konservering har fungert på prøvene. Resultatene støttes ikke av undersøkelsen av omriss, hvor de gjenhydrerte prøver og kontrollprøver behandlet med eksperimentelle forsøk svullet mer enn de som ikke hadde vært tørre.

SEM

Bildene tatt under SEM analyse skulle vise om det var endring i fiberstrukturen som følge av mulig kollaps og åpning av denne på grunn av tørking og gjenhydrering. En vanntrukket prøve skulle brukes som referanse til endringene men bildet viser mer av kjøttssiden enn av tverrsnittet. Siden prøven måtte ligge ble det bestemt at det skulle skjæres et skråsnitt i prøven slik at strukturen var synlig, men dette kom ikke tydelig frem. Det gjør at bildene fra de behandlede prøvene skal sammenlignes i forhold til hverandre. Resultatene vises i vedlegg VI.

Effekten av tørkeprosessen undersøkes på prøve 2, og sammenlignes med resultatet fra vanlig konserveringsbehandling, prøve 3. Tverrsnittet fra prøve 2 viser at strukturen er tettere enn i prøve 3. I tillegg viser ikke bildet at fiberstrukturen samme grad av lagdeling bestående av fiberbunter med ulik voksevinkel og grad av sammenheng. Dette er tydelig på bildet fra prøve 3. Selv om prøve 2 er tettere i fiberstrukturen ser fiberbuntene til å være adskilte. Resultatet støtter påstanden om at læret ikke har gjennomgått skadelig endring som følge av tørkeprosessen, men har fått en tettere struktur. Det er usikkert om resultatet klassifiserer som kollaps av fibernettverket.

Resultater fra gjenhydrering med vann, saltsyre og natriumhydroksid viser at prøven har svullet fra tørr tilstand undersøkt ovenfor. De to lagene med forskjellig voksevinkel og tetthet er tydelige og fiberbuntene er adskilt. Det samme gjelder kontrollprøvene behandlet med saltsyre og natriumhydroksid. Det er vanskelig å trekke noen slutninger om effekt av forsøkene på annet en grad av svelling. Malea og Watkinson ba eksperter på lærmateriale klassifisere SEM bilder av vanntrukket arkeologisk lær etter tilstand på læret, og

sammenlignet svarene med resultater fra enkle fysiske vurderinger av tilstand på samme materiale. Det viste seg at det ikke var sammenheng mellom ekspertenes vurdering og enkle fysiske vurderinger (Malea og Watkinson 1999:251-252). Det beskriver hvor vanskelig det kan være å vurdere slikt materiale, både ved SEM bilder og enkle fysiske vurderinger.

Det ble utført en SEM-EDS analyse på den tørre lærprøven som viste tilstedeværelsen av natrium, aluminium, silisium, svovel, kalium og jern, se vedlegg VII. Disse grunnstoffene er blant de 17 vanligste grunnstoffer i jordskorpen (Hartmann-Petersen og Blomseth 1995:242), så det er naturlig å finne de i lær fra vanntrukket arkeologisk kontekst. I tillegg kan de stamme fra lærframstillingen. Hans Jørgen Berg tolket resultatene som et resultat av impregnering med leireminerale (Hans Jørgen Berg, personlig kommunikasjon). Stoffene som regnes som mest problematiske i forhold til lær er svovel og jern, som diskutert under 3.5. Ifølge Stambolov kan tilstedeværelsen av så lite som 0.1 % jernoksid (Fe_2O_3) være skadelige for lær da jern oksiderer svoveldioksid (SO_2) til svovelsyre (H_2SO_4) og danner forbindelser med garvestoffer som er løselige i sure forhold. Her ble det påvist 0.12 % jernatomer utregnet i forhold til de andre elementene i analysen. Det er usikkert hva Stambolov mente med 0.1 %, men trolig gjelder tallet forhold mellom jern og lær.

5.2.3 Undersøkelse av kollagenfibrenes stabilitet

pH

For å undersøke kollagenfibrene stabilitet ble det utført pH analyse. Resultatene fra analysen presenteres i figur 8. Resultatene fra pH måling viser at alle prøvene er innenfor det området som ifølge Stambolov beskriver som normal pH for nytt vegetabilskgarvet lær, mellom pH 3,5 og 5,2 (Stambolov 1969:36).

Den ubehandlede prøven viser en pH-verdi som er svært nær vegetabilskgarvet lærs isoelektriske punkt. Det tyder på at det vanntrukne læret før behandling var lite nedbrutt siden ladningen mellom de sure og basiske aminosyrene var i balanse og sikret stabilitet til molekylstrukturen. Prøvene som har vært behandlet hadde noe høyere pH-verdi og resultatene var svært like. Det er en mistanke om at det var rester av kjemikalier fra svelleforsøkene i prøvene da de ble behandlet i samme PEG 400 løsning. I en undersøkelse på ulike rensemetoders effekt på lær ble det gjennom SEM-EDAX- analyse påvist rester av klorider

etter behandling med 3.3 % HCl (Malea *et al* 2010:10), så det er mulig at rester etter behandlingene har blitt løst i PEG 400 løsningen og påvirket prøvene.

Medium	Destillert vann ca 20 °C	Destillert vann ca 18 °C	Springvann i lab ca 18 °C	Vått lær ca 19 °C	Tørt lær ca 19 °C	Prøve 18 ca 19 °C	Prøve 19 ca 19 °C
Gjennomsnitt av tre målinger	pH 6.55	pH 5.7	pH 7.45	pH 3.85	pH 3.72	pH 4.61	pH 4.52
Medium	Prøve 2 ca 19 °C	Prøve 3 ca 19 °C	Prøve 4 ca 19 °C	Prøve 5 ca 19 °C	Prøve 6 ca 19 °C	Prøve 20 ca 19 °C	Prøve 21 ca 19 °C
Gjennomsnitt av tre målinger	pH 4.39	pH 4.73	pH 4.67	pH 4.40	pH 4.47	pH 4.80	pH 4.75

Figur 8: Oversikt over pH-målinger

Det skal utvises forsiktighet når pH-verdier tolkes siden det er kjent at et lær som har vært utsatt for sur hydrolyse ved tilstedeværelsen av svovel kan danne nøytrale forbindelser som hever pH. Det kan maskere tilstedeværelsen av svovel som er en vesentlig nedbrytningsfaktor, og som ble påvist ovenfor. Men ifølge Thomson behøver ikke tilstedeværelse av svovel bety akutt fare for nedbrytning av læret, da grunnstoffet har vært brukt i lærfremstillingsprosessene og finnes i former som kan, og ikke kan, danne svovelsyre. Undersøkelse om sterke syrer er tilstede i lær kan gjøres ved å måle "pH difference" (Thomson 2006b:62-63), det ble ikke gjort her selv om det hadde vært interessant å se resultatet. Metoden kunne også vært brukt til å undersøke om det var rester etter saltsyre forsøkene.

Krympingstemperatur

Krympingstemperaturen, T_s , reflekterer grad av hydrolytisk og oksiderende nedbrytning i lær. Resultatene analyseres ved å se på både T_s og intervallene. I nytt lær med gjennomgående stabilitet vil all krympingen skje over en kort temperaturintervall på under 5°C. Se figur 9. for

oversikt over krympingstemperatur fra ulike garvemetoder. Ved økt nedbrytning vil T_s synke og intervallene øke. I sterkt nedbrutt lær vil T_s være lav og intervallene vil bli kortere igjen siden hele læret er ensartet nedbrutt (Larsen og Rahme 1999:69). Resultatene presenteres i ulike former, i figur 10 nedenfor og i vedlegg VIII og IX.

Characteristic shrinkage temperatures are:

Raw collagen	65°C
Limed collagen	50 – 60°C
Oil tanned	50 – 63°C
Formaldehyde	63 – 73°C
Vegetable tanned	75 – 85°C
Alum tawed	50 – 63°C
Basic aluminium	81 – 90°C
Basic chromium	95 – 105°C

Figur 9: Oversikt over krympingstemperatur for ulike garvemetoder (fra Bickley 1991:16).

Prøvene fra det vanntrukne ubehandlede læret representerer tilstand av kjemisk stabilitet før forsøk og konserveringsbehandling. Det ble tatt tre prøver fra det vanntrukne ubehandlede læret som viste forskjellige resultater. De hadde gjennomsnittlig T_s på 70.8°C, 56.4°C og 65.0°C. Ugarvet kollagen har en T_s på 65 °C mens vegetabilsk garvet lær har en T_s på 75-85°C. Det betyr at de ubehandlede prøvene har tapt noe av stabiliteten innført ved garving og resultatene viser ujevn grad av nedbrytning eller bevaring. Prøven med lavest T_s hadde også lengst hovedkrympingsintervall (ΔT) på gjennomsnittlig 6.6°C, noe som tyder på en relativ nedbrutt prøve. Tilsvarende er resultatene fra de tørre lærprøvene foruten at alle prøvene hadde relativt like T_s . De tørre prøvene hadde samlet en T_s på ca. 66.5°C. Det viser at tørkeprosessen ikke virket destabiliserende på læret. Kontrollprøven 3 hadde relativt høy T_s , men tilsvarende resultat viste også en av de ubehandlede vanntrukne prøvene. Av de gjenhydrerte prøvene hadde prøve 6 (HCl- pH 3) og prøve 9 (NaOH-pH 11) høyere T_s , enn gjennomsnittet. Det er vanskelig å tolke dette til effekt av behandlingen. Trolig er det et resultat av forskjeller innad i materialet.

	G: T_s i °C	G: ΔT_i i °C	G: ΔT i °C
1	70.8	17.7	5.7
1	56.4	18.9	6.6
1	65.0	13.0	2.4
2	67.5	18.2	5.4
2	65.4	17.5	6.8
3	73.0	15.0	4.8
4	66.9	20.0	5.9
5	62.3	18.2	7.9
6	76.1	22.8	4.2
7	61.4	15.6	5.9
8	64.4	18.4	6.2
9	76.4	22.3	4.9
10	55.5	17.3	5.2
11	60.3	18.8	9.2

Figur 10: G: Gjennomsnitt av resultatene fra krympingstemperaturanalyse.

Ifølge Suenson-Taylor og Sully krever krympingstemperaturanalyse på arkeologisk lær mange prøver for å undersøke tilstandsvariasjonen gjennom gjenstanden, og metoden er derfor ikke egnet til slikt materiale (Suenson-Taylor og Sully 1996:158). Det ser ut til at ulikhetene mellom resultatene fra prøvene reflektere opprinnelig tilstand, slik at det blir vanskelig å trekke slutninger om forsøkenes påvirkning på kollagenets stabilitet. Om materialets opprinnelige tilstand kan det tolkes at det er ujevnt påvirket av nedbrytning siden noen prøver hadde T_s tilsvarende ugarvet kollagen og andre hadde T_s nærmere vegetabilskgravet lær. Om det fortsatt er garvestoffene som sikrer stabiliteten eller nye stabiliserende metallforbindelser er usikkert.

5.3 Analysekritikk og vurdering av valgte metoder

Her vurderes det om analysene kunne vært utført på annen måte og om forsøks-, behandlings- og analyseprosedyren kunne gitt klarere resultater.

Fotografi og omriss fungerer godt som informasjonskilde om tilstand og endring i tilstand på makronivå. Vekt ble egentlig benyttet for kontroll og oversikt over endringer innført av forsøk og behandling, og er i seg selv ikke en analysemetode. CARS analyse ga interessant informasjon om både tilstand før og etter forsøk og behandling, men er trolig best egnet til å vurdere tendenser i større prøvemateriale. SEM-EDS analyse er kostbart og det var et ønske om å gjennomføre analysene på relativ kort tid. Det ble derfor fokusert på undersøkelse av tverrsnitt. Det er mulig at informasjonen fra analysen hadde vært tydeligere om det i tillegg til bilder av tverrsnitt ble tatt bilder på fibre ved større forstørrelse. I tillegg kunne det vært interessant å utføre EDS analyse av prøvene som ble behandlet med syre og base for å se på endringer i elementanalyse.

En vesentlig ulempe for vurdering av effekt fra forsøkene på forskningsmaterialet var det snevre prøvegrunnlaget. Siden vanntrukket lær beviselig kan variere i tilstand og grad av nedbrytning innen samme gjenstand er det problematisk å trekke slutninger om forsøkene. Selv om det var mulig å trekke noen slutninger fra resultatene ville prosjektet trolig vært mer informativt med flere prøver og færre forsøk.

I forhold til tolkning av resultatene er det tydelig at det er store muligheter for forbedring gjennom erfaring med lær som materiale. En undersøkelse av en metode for å vurdere tilstand på fibre gjennom grad av sammenheng undersøkte også hvor mye erfaring med tolkning på slike prøver hadde av betydning for resultatene. Det ble anslått at det var store mulighet for høyere korrelasjon mellom resultatene gjennom trening i analysevurdering (Larsen *et al.* 1996:118).

Ovenfor er resultatene fra analysene gjort på forsøksmaterialet gjennom de praktiske forsøk presentert og vurdert. Der det var mulig har slutninger blitt trukket om tilstand og endring av denne gjennom prosjektet. I siste kapittel skal det oppsummeres hvordan resultatene her kan besvare problemstillingen. I tillegg vil forsøksmetodene vurderes i forhold til hvor anvendelige de er i konservering.

6. Konklusjon

Basert på resultatene fra forsøkene skal det oppsummeres hvordan disse svarer på problemstillingene, og hvilke slutninger som kan trekkes om prosessene som ble undersøkt i denne oppgaven. Deretter skal det diskuteres om forsøksmetoden kan benyttes innen konservering.

6.1 Problemstilling 1: Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket arkeologisk lær?

Spørsmålet ble undersøkt teoretisk og praktisk. Gjennom teorikapittelet er det tydelig at eventuelle skader påført vanntrukket lær gjennom tørking kan stamme fra to ulike prosesser. Først kan prosessen der det vanntrukne læret tørker ukontrollert innføre tverrbindinger mellom fibriller og fibre som en effekt av vannets sterke overflatespenning. Effekten er tydelig på lærstrukturen da materialet krymper, blir stivt og deformeres. Deretter vil kjemisk nedbrytning, først og fremst den oksiderende, kunne innføre flere tverrbindinger, og hysteres forsterker denne negative utviklingen videre. Oksiderende nedbrytning kan også føre til en forskyvning av det isoelektriske punkt mot den sure enden av pH-skalaen, som i ekstreme tilfeller resulterer i oppløsning av fiberstrukturen. Metallsalter som jern kan også fremme oksiderende og hydrolytisk nedbrytning inne i fiberstrukturen.

I praksis ble effekten undersøkt her. Gjennom analyser av forsøksmateriale som hadde blitt utsatt for ukontrollert tørking ble effekten av denne på læret undersøkt her. Større grad av kjemisk nedbrytning og utvasking av stabiliserende garvestoffer kan som nevnt innføre sterke tverrbindinger i læret. Alle de tørkede prøvene krympet, ble stive, noe deformerte og vekten ble redusert med ca. 72 %. SEM bilder viste at lærstrukturen var mer kompakt enn de andre prøvene men at fiberbuntene fortsatt var adskilt. Måling av fuktinnhold viste at de tørre prøvene hadde reagert med den relative luftfuktigheten. Disse resultatene tyder på at fiberstrukturen ikke kollapset som et resultat av selv tørkeprosessen. Stabiliteten til kollagenet målt gjennom pH viste at den tørre prøven var nært det isoelektriske punktet til vegetabilskgarvet lær (pH3.9) med en pH verdi på 3.72. Resultatene fra krympingstemperaturen viste at prøver tatt fra det tørre læret hadde en krympningstemperatur som ugarvet kollagen. Men det var ingen indikasjon på at tørkeprosessen hadde påvirket krympingstemperaturen negativt. Årsaken til at tørking ikke førte til kollaps av lærstrukturen er trolig et resultat av at det vanntrukne læret var i relativ god tilstand, noe CARS og pH analyse bekrefter. Det er dermed mulig at tørkeprosessen vil ha en større negativ effekt på mer nedbrutt lær. Klimaet på laboratoriet kunne være en medvirkende årsak til at læret ikke

kollapset ved tørking. Som nevnt tidligere var det store svingninger i den relative luftfuktighet i rommet og mesteparten av tiden var denne over 70 %. Hvis ikke overgangen mellom vanntrukket tilstand og den relative luftfuktigheten er for stor kan det føre til en saktere avdamping av overskuddsvannet og det frie vannet, og mindre stress på lærstrukturen. Sett i sammenheng med gjenhydrering viste analyser av fuktinnhold at de prøvene som hadde vært tørre hadde mindre fukt i strukturen før ovnstørking. Det reflekterer grad av PEG 400 impregnering og tyder på mindre impregnering av de gjenhydrerte prøvene og derfor også økt innføring av tverrbindinger som et resultat av tørking.

Det er mulig at resultatet av analysene på det tørre læret ville vært annerledes om prøvene hadde ligget tørre over lengre tid. Volken (2001) beskriver hvordan det er mulig å gjenhydrere tørt lær som har tørket ved uhell innen 5 år. Det er antagelig den videre oksiderende nedbrytningen hun henviser til når hun setter en tidsgrense for behandlingsmulighet, men det vil avhenge av grad av skade fra selve tørkingen, generell tilstand og oppvaring.

6.2 Problemstilling 2: Er det mulig å gjenhydrere tørt lær for å behandle det som vanntrukket?

Her ble prinsipper utnyttet i lærfremstilling anvendt for å svelle læret slik at vann kunne trenge inn i strukturen. Teoretisk skulle dermed gjenhydrering være mulig. Basert på resultatene fra undersøkelsene på det tørre læret viste også disse at læret fortsatt kunne reagere med vann. Graden av gjenhydrering ble vurdert etter grad av PEG 400 impregnering i strukturen.

Resultatene fra makronivå viste at de tørre prøvene svellet nesten tilbake til vanntrukket tilstand. Videre viste CARS analysen at de prøvene gjenhydrert med vann og saltsyre fikk høyere poengsum etter gjenhydrering. Dette skyldes avtagende skjørhet, men prøvene var også fleksible. Effekten av forsøk med natriumhydroksid viste noe mindre svelling, og skader som trolig skyldes forsøket på narvområdet. Undersøkelsene av fuktinnhold ble omtalt ovenfor og SEM bildene viste adskilte fiberbunter. Ellers var det ikke mulig å trekke noen konklusjon om svelleforsøkene innvirkning på lærets stabilitet. Det kan derfor konkluderes med at alle svelleforsøkene var vellykket i forhold til å reversere krymping, stivhet og deformasjon etter tørking. Videre var det mulig å PEG 400 impregnere alle prøvene og det var ingen vesentlig forskjell mellom de gjenhydrerte prøvene og kontrollprøvene behandlet fra vanntrukket tilstand.

Årsaken til svelling og mulighet for PEG impregnering av prøven gjenhydrert med vann er uklar. Lyotropisk svelling er et resultat av salt og vann kombinasjonen, og i nær nøytral pH behøver det ikke å være mye salt for å oppnå effekt. Det er sannsynlig at det var salter i prøven som stammet fra funnkontekst. Det er derfor ikke mulig å avklare hva som var årsaken til svelling i læret, men grad av svelling i forhold til kontrollprøvene og forsøk med natriumhydroksid peker mot at bindinger ble brutt gjennom svelling. Siden vann er et polart molekyl er det også mulig at reaksjonen kan stamme fra svelling i vann uten salter.

6.3 Vurdering av forsøksmetodenes egnethet innen konservering

Generelt er det ikke å anbefale bruk av sterke syrer og baser på en gjenstand, men her var det interessant å undersøke effekten på prøvematerialet. Resultatene fra behandling med natriumhydroksid viste at løsningen var skadelig for læret. Det samme kan ikke sies om bruken av saltsyre. Siden lær er svakt surt er det mulig en slik behandling er bedre egnet på lær. Det var nødvendig å benytte en sterk syre og base for å få en løsning som fremmet osmotisk svelling, og saltsyren kan videre fortynnes for å lage en løsning innenfor det pH området som anses som stabiliserende for lær. Men siden det sur og basisk hydrolyse virker nedbrytende på lær er det ikke en behandling som er aktuelt innen konservering.

Det er mulig at vann er et egnet medium for å svelle lær tilbake til vanntrukket tilstand, og noen få eksempler fra konserveringslitteraturen viser at dette blir gjort. Det var ingen indikasjoner her på at læret ble negativt påvirket av forsøket og grad av impregnering med PEG 400 og resultatet fra frysetørkingen var bra. Det ville vært interessant å undersøke om det var mulig å gjennomføre svelleforsøk på lær som har vært tørt over lengre tid, og med en prosedyre hvor det ble brukt flere prøver. Det burde være mulig å få mer informative resultater om fiberstruktur og stabilitet ved større prøvegrunnlag og noen endringer i analyseprosedyren som beskrevet i foregående kapittel.

Litteratur

- Andersen, L. M. 1993. "Frysetørring af arkæologisk træ og andre våde organiske materialer". Konservatorskolen. Det kongelige Danske Kunstakademi. Viborg.
- Bickley, J. C. 1991. "Vegetable tannins", s.16-23 i *Leather. Its composition and changes with time*. Calnan, C. og B. Haines (red.). The Leather Conservation Center. Northhampton.
- Bienkiewicz, K. 1983. "*Physical Chemistry of leather Making*". Krieger Publishing Co. Malabar.
- Botfeldt, K. B. og I. Hovmand. 2007. "Konservering af arkæologisk vanddrukkent læder." s. 25-31, i *Meddelelser om konservering*, 2. IIC Nordic group, Nordisk Konservatorforbund.
- Botfeldt, K., Gelting, U. og I. Hovmand. 2007. "Conservation and Restoration Methods used for Waterlogged Archaeological Leather. A Retrospective", i Strærkvern, K. og D. J. Huisman (red.) *Proceedings of the 10th ICOM group on wet archaeological materials conference*. Amsterdam.
- Cameron, E., Spriggs, J. og B. Wills. 2006. "The conservation of archaeological leather" s. 244-263, i Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.
- Carlsson, M. 1980. "Konservering af vådt arkæologisk læder – forskellige metoder og principper", s. 165-197, i *Konservering og restaurering af læder, skin dog pergament*. Kompendium for Nordisk Videreuddannelseskursus. 3.-14. april 1978. Kulturen, Lund, Sverige. Konservatorskolen. Den kongelige Danske Kunstakademi.
- Covington, A.D. 1997. "Modern Tanning Chemistry", s.111-126, i *Chemical Society Reviews*, 26.
- Covington, A. D. 2006. "The chemistry of tanning materials", s. 22-35, i Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.
- Cronyn, J. M. 1990. "*The elements of Archaeological Conservation*". Routledge. London.
- English Heritage 2010. "Waterlogged Organic Materials Guidelines" Research Department guidelines (4B1), publisert 31.12.2010. Tilgjengelig fra <<http://www.english-heritage.org.uk/publications/waterloggedorganicmaterials/>> 10.05.2011.

- Erlandson, B. 1980. "Ritteknik vid dokumentation av arkeologiskt läder", s. 145-150, i *Konservering og restaurering af læder, skin dog pergament*. Kompendium for Nordisk Videreuddannelseskursus. 3.-14. april 1978. Kulturen, Lund, Sverige. Konservatorskolen. Den kongelige Danske Kunstakademi.
- Florian, M. E. 1987. "Deterioration of organic materials other than wood", s. 21-54, i C. Pearson (red.) *Conservation of Marine Archaeological Objects*. London. Butterworths.
- Florian, M. E. 2002. "*Fungal Facts. Solving fungal problems in heritage collections*". Archetype Publications Ltd. London.
- Florian, M. E. 2006. "The mechanisms of deterioration in leather", s. 36-57, i Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.
- Ganiaris, H, Keene, S. og K. Starling. 1982. "A comparison of some treatments for excavated leather", s. 12-23, i *The Conservator* No. 6, 1982. Published by the United Kingdom Institute for Conservation.
- Godfrey, I.M. og G.W. Richardson. 1990. "Analysis of waterlogged leather using Fourier Transform infrared spectroscopy- a preliminary study", s. 73-84, i *AICCM (Inc) Bulletin*, Vol 16.
- Goubitz, O. 1983 "The drawing and registration of archaeological footwear", s. 187-196, i *Studies in conservation* No 29. 1984.
- Haines, B. M. 1981. "*Leather under the Microscop*". British Leather Manufacturers Research Association. Northampton.
- Haines, B. M. 1991. "The Structure of Collagen", s. 5-9, i Calnan, C. og B. M. Haines (red.) *Leather. Its composition and changes with time*. The Leather Conservation Center. Northampton.
- Haines, B. M. 2006a. "Collagen: the leathermaking protein", s. 4-10, i Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.

- Haines, B. M. 2006b. "The fibre structure of leather", s. 11-21, i Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.
- Hansen, E. 1980. "Lædertypebestemmelse", s. 112-123, i *Konservering og restaurering af læder, skin dog pergament*. Kompendium for Nordisk Videreuddannelseskursus. 3.-14. april 1978. Kulturen, Lund, Sverige. Konservatorskolen. Den kongelige Danske Kunstakademi.
- Hartmann-Petersen, P. og L. H. Blomseth 1995. *Grundstofferne. Universets byggesten*. Universitetsforlaget AS. Norge.
- Horie, C.V. "The preservation of Natural Macromolecules", s. 32-46, i Allen, N. S., Edge, M. og C.V Horie (red.) *Polymers in Conservation*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge.
- Hovmand, I. 2001. Investigations into the Mineral Content of Waterlogged Archaeological Leather, s. 429-437, i Hoffmann, P., Spriggs, J.A., Grant, T., Cook, C. og A. Recht (red.) *Proceedings of the 8th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*. Stockholm.
- Hovmand, I. og J. Jones 2001 "Experimental Work on the mineral content of Archaeological leather", s. 27-36, i B. Wills (red.) *Leather wet and dry. Current treatments in the conservation of waterlogged and desiccated archaeological leather*. Archetype Publication Ltd.
- Hua, L. og E. Haslam 1992. "Vegetable Tannings and the Durability of Leathers", s. 24-27, i Hallebeek, P., Kite, M. og C. Calnan (red.) *Conservation of Leathercraft and Related Objects Interim Symposium*. Victoria and Albert Museum. London.
- Ibbs, B. 1990. "Workshop notes: Shrinkage calculations", s. 7, i *Conservation News*, No. 41. 1990.
- Jensen, V. 1987. "Conservation of wet organic artefacts excluding wood", s. 122- 140, i C. Pearson (red.) *Conservation of Marine Archaeological Objects*. London. Butterworths.
- Jørgensen, G. 1991. "Nedbrydnings-/ bevaringsforhold for organisk materiale i vandmættet jord, i *Identifikasjon af nedbrudt arkæologisk materiale*. Fuglsøseminar 1991. Dansk Konserveringspersonales Fællesudvalg.

Larsen, R., Vest, M og Nielsen, K. 1993. "Determination of Hydrothermal Stability (Shrinkage Temperature) of Historical Leather by the Micro Hot Table Technique", i Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. Vol. 77, s.151-156.

Larsen, R., Vest, M., Vestergaard Poulsen, D. og Bøgvad Kejser, U. 1996. "Fibre Assessment", s. 113-121, i Larsen, R. og L. P. Nielsen, (red.) *Environment Leather Project: Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather. Protection and conservation of European cultural heritage, Research Report N° 6*. Offset Desktop Bogtryg.

Larsen, R., Wouters, J., Chahine, C., Brimblcombe, P. og C. Calnan 1996. "Recommendations on the Production, Artificial Ageing, Assessment, Storage and Conservation of Vegetable Tanned Leathers" s. 189-198, i Larsen, R. og L. P. Nielsen (red.) *Environment Leather Project: Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather. Protection and conservation of European cultural heritage, Research Report N° 6*. Offset Desktop Bogtryg.

Larsen, R. 1999. *Methods in the Analysis of the Deterioration of Collagen based Historical Materials in relation to Conservation and Storage*. Advanced Study Course 1999. European Commission. Directorate General XII Environment and Climate Programme.

Larsen, R. og L. Rahme 1999. "*Læder, pergament og skind. Fremstilling, historie og nedbrytning*". Det Kongelige Danske Kunstakademi. Konservatorskolen. København.

Malea, E., Boyatzis, C. S. og M. Kehagia 2010. "Cleaning of Tanned Leather: Testing with Infra Red Spectroscopy and SEM-EDAX", i *Multidisciplinary Conservation: a Holistic View for Historic Interiors*. Joint Interim-Meeting of five ICOM-CC Working Groups, Rome 2010.

Malea, K. og D. Watkinson 1999. "Contribution of analytical methods in the estimation of the condition of waterlogged archaeological leather", s. 249-259, i *Methods in the Analysis of the Deterioration of Collagen based Historical Materials in relation to Conservation and Storage*. Advanced Study Course 1999. European Commission. Directorate General XII Environment and Climate Programme.

Montembault, V. 2001. "Treatments of Archaeological Leather in France", s. 45-49, i Wills, B. (red.) *Leather wet and dry. Current treatments in the conservation of waterlogged and desiccated archaeological leather*. Archetype Publication Ltd.

Odegaard, N., Carroll, S. og W. S. Zimmt 2000. "*Material characterization tests for objects of art and archaeology*". Archetype Publication Ltd. London.

Peacock, E. E., 2001. "Water-degraded archaeological leather: an overview of treatments used at Vitenskapsmuseum (Trondheim)", s. 11-25, i Wills, B. *Leather wet and dry. Current treatments in the conservation of waterlogged and desiccated archaeological leather*. Archetype Publication Ltd.

Stambolov, T. 1969. "*Manufacture, Deterioration and Preservation of Leather. A Literature survey of theoretical aspects and ancient techniques*". The International Council of Museums Committee for Conservation. Amsterdam.

Suenson-Taylor, K. 2001 "A Method of Assessing the Condition and Treatment of Waterlogged Leather: A Summary of Work at the Museum of London", s.1-9, i Wills, B. (red.) *Leather wet and dry. Current treatments in the conservation of waterlogged and desiccated archaeological leather*. Archetype Publication Ltd.

Suenson-Taylor, K. og D. Sully 1998. "An Interventive Study of Glycerol Treated Freeze-Dried Leather", s. 224-231, i Bonnot-Diconne, C., Hiron, X., Khoi Tran, Q. og P. Hoffmann (red.) *Proceedings of the 7th ICOM-CC Working Group on Wet Organic Archaeological Materials* Conference. Grenoble France.

Godfrey, I. og K. Kasi 1998. "The analysis of Treatment of Waterlogged Leather I. Denaturation and defibrillation Studies, s. 217-223, i Bonnot-Diconne, C., Hiron, X., Khoi Tran, Q. og P. Hoffmann (red.) *Proceedings of the 7th ICOM-CC Working Group on Wet Organic Archaeological Materials* Conference. Grenoble France.

Suenson-Taylor, K. og D. Sully 1996 "The Use of Condition Score to Determine Glycerol Concentration In The Treatment Of Waterlogged Archaeological Leather. An Empirical Solution, s. 157-172, i Hoffmann, P., Grant, T., Spriggs, J.A. og T. Daley (red.) *Proceedings of the 6th ICOM group on wet archaeological materials* conference. York.

Suenson-Taylor, K. og D. Sully. "*Protocol for the use of criterion anchored rating scale in the conservation of waterlogged archaeological leather*". Upublisert.

Thomson, R. 2006a. "The Nature and properties of leather", s. 1-3, Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.

Thomson, R. 2006b. "Testing leathers and related materials", s. 58-65, i Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.

Thomson, G. 1997. "*The Museum Environment*". Second Edition. Butterworth-Heinemann. Oxford.

Volken, M. 2001. "Practical Approaches in the Treatment of Archaeological Leather", s. 37-49, i Wills, B. (red.) *Leather wet and dry. Current treatments in the conservation of waterlogged and desiccated archaeological leather*. Archetype Publication Ltd.

Wallace, A. 1996. "Scanning electron microscopy and fibre shrinkage temperature analysis of archaeological waterlogged leather: Observations on Medieval leather from Swinegate, York", s.137-155, i Hoffmann, P., Grant, T., Spriggs, J.A. og T. Daley *Proceedings of the 6th ICOM group on wet archaeological materials conference*. York.

Wiesner, I. og C. Krekel 2007. "Low Vacuum Scanning electron Microscopy of archaeological waterlogged leather", s. 741-760, i Strækvern, K. og D. J. Huisman *Proceedings of the 10th ICOM group on wet archaeological materials conference*. Amsterdam.

URL:

English Heritage 2010.

<http://www.english-heritage.org.uk/publications/waterloggedorganicmaterials/>

Personlig kommunikasjon:

Amanda Watts, Konservatorpraktikant fra UCL på Museum of London. 12-13.06.2011.

Anders Helseth Nilsson, Konservator ved konserveringsseksjonen, KHM. UiO 08.10.2009.

Hans Jørgen Berg, Overingeniør ved Seksjon for Konservering og Forskningsteknikk. Naturhistorisk Museum, UiO. 31.05.2011.

Réne Larsen, Rektor ved Kunstakademiets Konservatorskole, København. 17.03.2011.

Vedlegg I: CARS

Figure 1 : Leather Treatment - Criterion Anchored Rating Scale

	1 Maximum 90-75 %	2 Greater 75-60 %	3 Several 60-45 %	4 Few 45-30 %	5 Minor 30-15 %	6 Minimal 15-0 %
Lack of physical integrity Assess amount of use wear and burial damage. Consider the physical integrity of the object as a whole and the degree to which object is complete. Eg: Tears	Wear and burial damage extensive over whole area..	Wear and burial damage over greater part of object	Several areas of use wear and burial damage.	Isolated areas of and burial damage, not extensive.	Minor areas of use wear and burial damage	Object intact, no use wear and burial damage.
Lack of cohesivity Consider the leather fibre structure on a macro scale and the integrity of the surface as a whole. Look at vulnerable areas liable to loss Bear in mind the nature and shape of the object.	A great many fragments readily detached during handling resulting in total loss of leather.	Many fragments readily detached during handling resulting in greater loss of leather.	Several fragments readily detached during handling.	Few fragments readily detached during handling.	Minor areas of vulnerable fragments.	Leather intact no vulnerable fragments.
Friability Diagnose primarily on the grain surface only. However some account should be taken of exposed edges. Where grain surface is no longer present, define condition of the remaining fibre surface.	Fibres easily, detached during handling resulting in total loss of surface.	Greater part of surface and exposed edges liable to loss.	Several areas of surface and exposed edges liable to loss.	A few areas of grain surface liable to loss of fibres.	Minor areas of grain surface liable to loss of fibres.	Grain surface intact no loss of fibres.
Mineral content Evaluate amount of iron or other mineral salts present and how much these may effect penetration of glycerol of the efficiency of the freeze drying process. Consider hob nails or other metal fittings present.	Total area of leather subject to iron staining or other mineral deposits. Crystallisation noticeable in areas of lamination.	Greater area of leather subject to iron staining or other mineral deposits. Areas of crystallisation noticeable in areas of lamination.	Several area of leather subject to iron staining or other mineral deposits. Some crystallisation noticeable in areas of lamination.	Few areas of leather subject to iron staining or other mineral deposits. Little noticeable in areas of lamination	Minor area of leather subject to iron staining or other mineral deposits.	Little or no iron staining or other mineral deposits. No crystallisation noticeable in areas of lamination.
Flexibility Flexibility must be appropriate to the object. If flexible, not so weak as to be damaging to the object. If inflexible not so brittle as to allow damage to occur during handling.		Unacceptable - weak or stiff and brittle.		Flexible		

Shading for guidance, Each point on scale should be defined as six equal divisions of the total spread.

Vedlegg II. Dokumentasjonsbilder av lærprøvene: i våt, tørr og behandlet tilstand.

Stadie 1: Vått



Nr 1

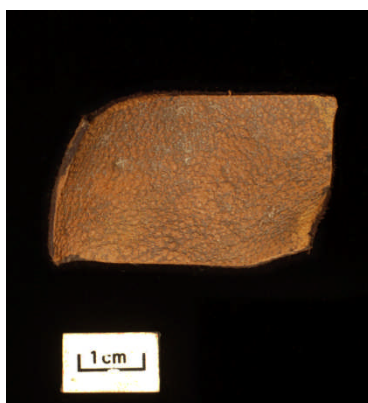


Nr 2



Nr 3

Stadie 2: Tørr



Stadie 3: Ferdigbehandlet





Nr 4



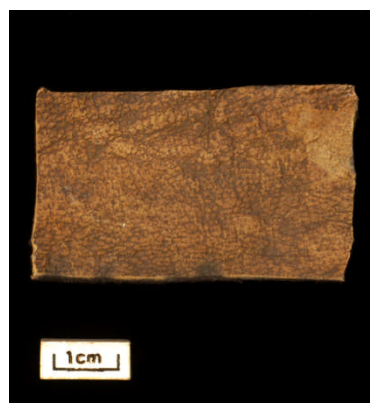
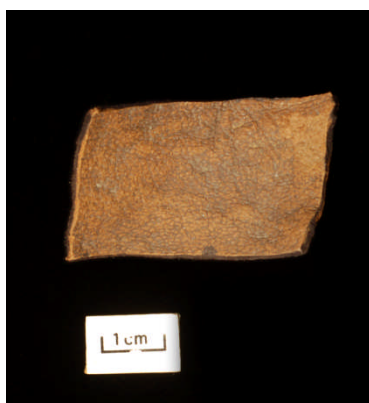
Nr 5



Nr 6

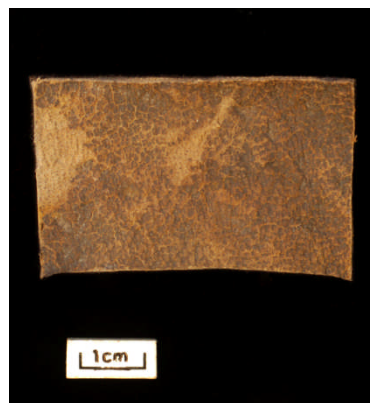


Nr 7





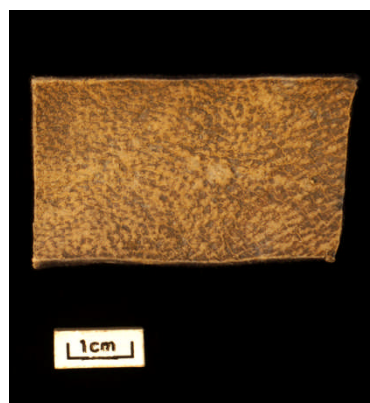
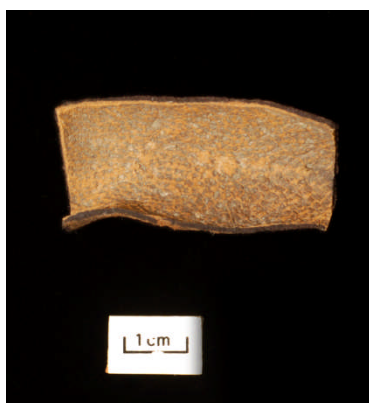
Nr 8



Nr 9



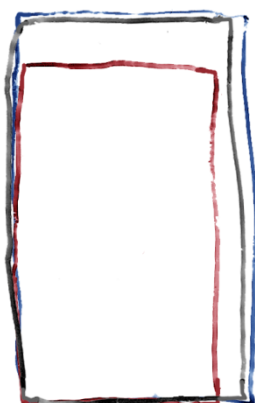
Nr 10



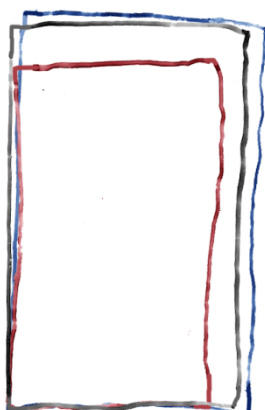
Nr 11



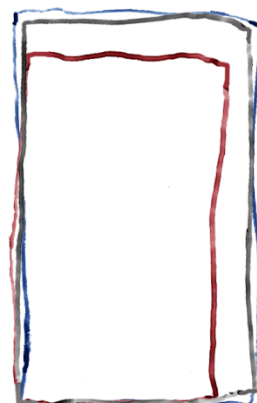
Vedlegg III. Omriss av lærprøvene: Blå: vanntrukket, rød: tørr, grå: ferdig behandlet



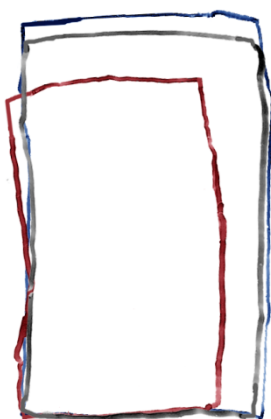
Prøve 2



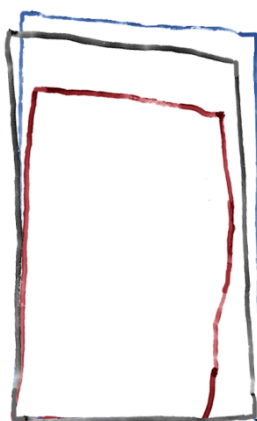
Prøve 3



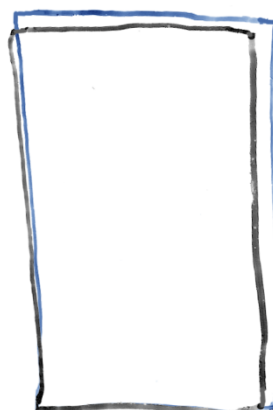
Prøve 4



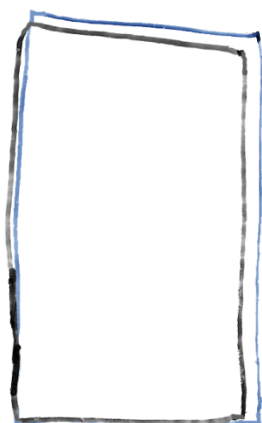
Prøve 5



Prøve 6



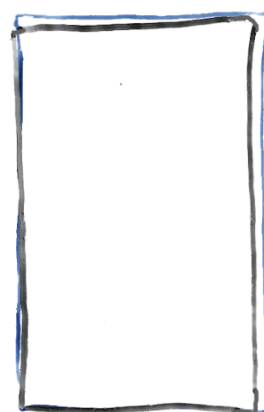
Prøve 18



Prøve 19



Prøve 20



Prøve 21

Vedlegg IV: Oversikt over vektendring gjennom prosjektet

Prøve og behandling	Vanntrukket	Tørr	% fukttap	Gjenhydrert	% Økning gjenhydrert	Ferdig konserverv og klimatisert i 14 dager	% tap fra vanntrukket til ferdig	% økning fra tørr til ferdig
1. vanntrukket	2.74 g.	-	-	-	-	-	-	--
2. tørr	3.16 g.	0.99 g.	68.67	-	-	-	-	-
2. tørr	2.98 g.	0.82 g.	72.48	-	-	-	-	-
3. Vanlig konservering	3.14 g.	-	-	-	-	1.84 g.	41.40	-
4. Vanlig konservering	3.16 g.	-	-	-	-	1.78 g.	43.67	-
5. G H₂O	3.26 g.	0.91 g.	72.06	2.91 g.	219.8	1.74 g.	46.63	91.21
6. HCl	3.75 g.	1.02 g.	72.8	3.11 g.	205.0	1.90 g.	49.33	86.27
7. HCl	3.48 g.	0.92 g.	73.56	2.98 g.	224.0	1.83 g.	47.41	98.91
8. HCl	3.09 g.	-	-	2.99 g.	-	1.75 g.	43.37	-
9. NaOH	3.54 g.	0.92 g.	74.01	3.34 g.	263.0	1.78 g.	49.71	93.48
10. NaOH	2.64 g.	0.81 g.	69.32	2.50 g.	208.6	1.43 g.	45.83	76.54
11. NaOH	3.20 g.	-	-	3.05 g.	-	1.88 g.	41.25	-

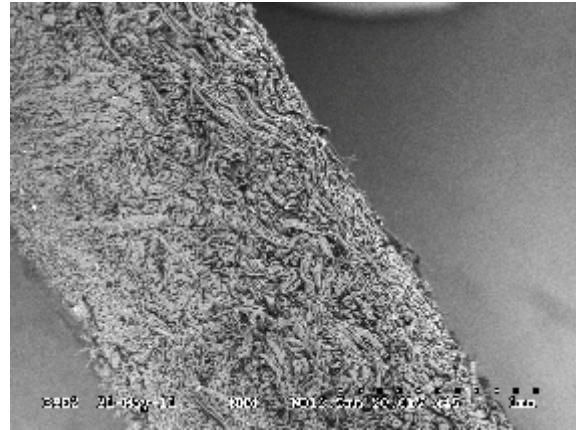
Vedlegg V: Referansebilder av narvmønster, sau. Hentet fra Haines (1981)



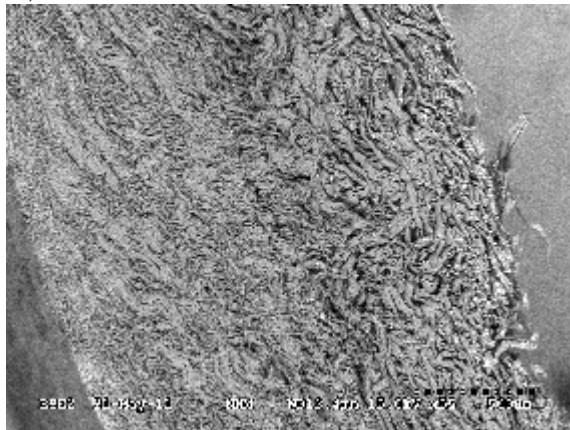
Vedlegg VI: SEM bilder



Prøve nr 1. Vantrukket ubehandlet



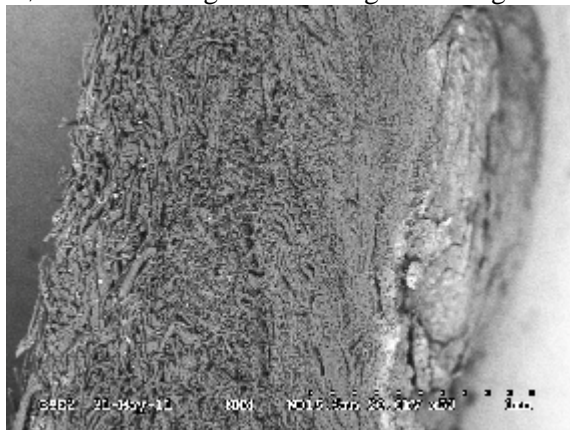
Prøve nr 2. Tørt ubehandlet



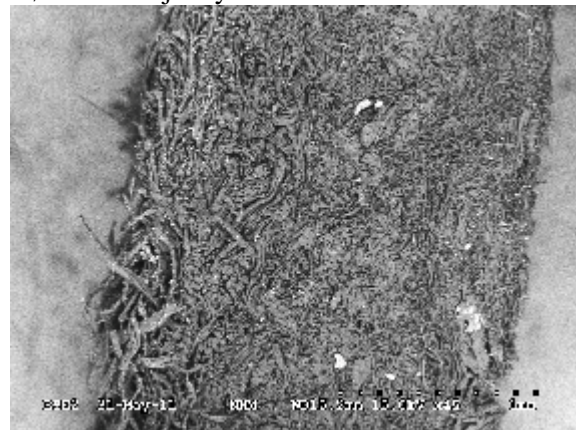
Prøve nr 4. Vanlig konserveringsbehandling



Prøve nr 5. Gjenhydrert med vann



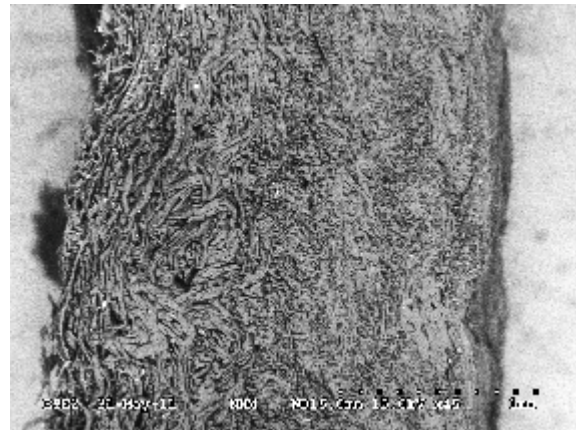
Prøve nr 6. Gjenhydrert med HCl, pH 3



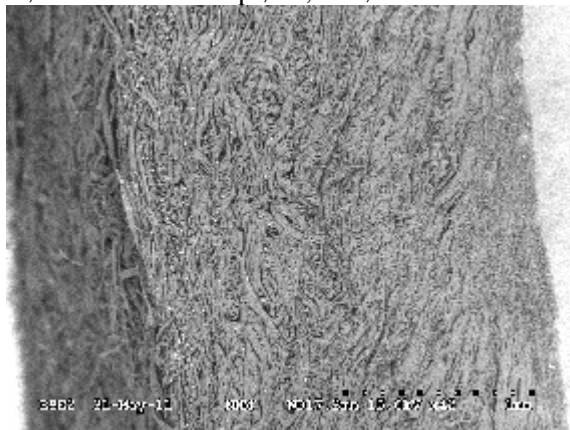
Prøve nr 7. Gjenhydrert med HCl, pH 2



Prøve nr 8. Kontrollprøve, forsøk HCl



Prøve nr 9. Gjenhydrert med NaOH, pH 11



Prøve nr 10. Gjenhydrert med NaOH, pH 12

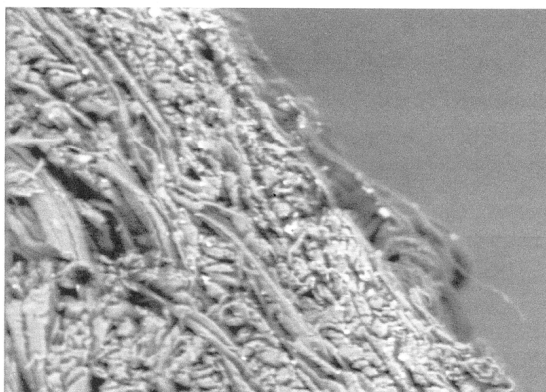


Prøve nr 11. Kontrollprøve, forsøk NaOH

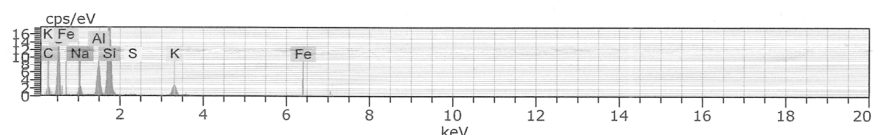
Figur. SEM bilder av lærprøvene. Tatt av Hans Jørgen Berg, NHM.

Vedlegg VII: SEM-EDS analyse på prøve 2.

Application Note Company / Department



1371Date:2011-05-31 11:24:29Image size:1200 x
900Mag:200xHV:20.0kV



27052011_03 lär 1333 Date:2011-05-31 11:25:04 HV:20.0kV Puls th.:5.45kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	Comp. C [wt.%]	norm. Comp. C [wt.%]	Comp. C [wt.%]	Error [wt.%]
C	6	K-series	27.42	15.09	21.27	CO2	55.31	100.47	7.0	
O	8	K-series	110.33	60.74	64.23		0.00	0.00	30.3	
Na	11	K-series	5.51	3.03	2.23	Na2O	4.09	7.43	0.4	
Al	13	K-series	10.07	5.54	3.48	Al2O3	10.48	19.03	0.5	
Si	14	K-series	22.10	12.17	7.33	SiO2	26.03	47.28	1.0	
S	16	K-series	0.53	0.29	0.15		0.29	0.53	0.0	
K	19	K-series	4.99	2.75	1.19	K2O	3.31	6.02	0.2	
Fe	26	K-series	0.70	0.38	0.12	FeO	0.49	0.90	0.1	
Total:			181.66	100.00	100.00					

Spectrum: 27052011_03 lär 1333

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
C	6	K-series	27.42	15.09	21.27	7.0
O	8	K-series	110.33	60.74	64.23	30.3
Na	11	K-series	5.51	3.03	2.23	0.4
Al	13	K-series	10.07	5.54	3.48	0.5
Si	14	K-series	22.10	12.17	7.33	1.0
S	16	K-series	0.53	0.29	0.15	0.0

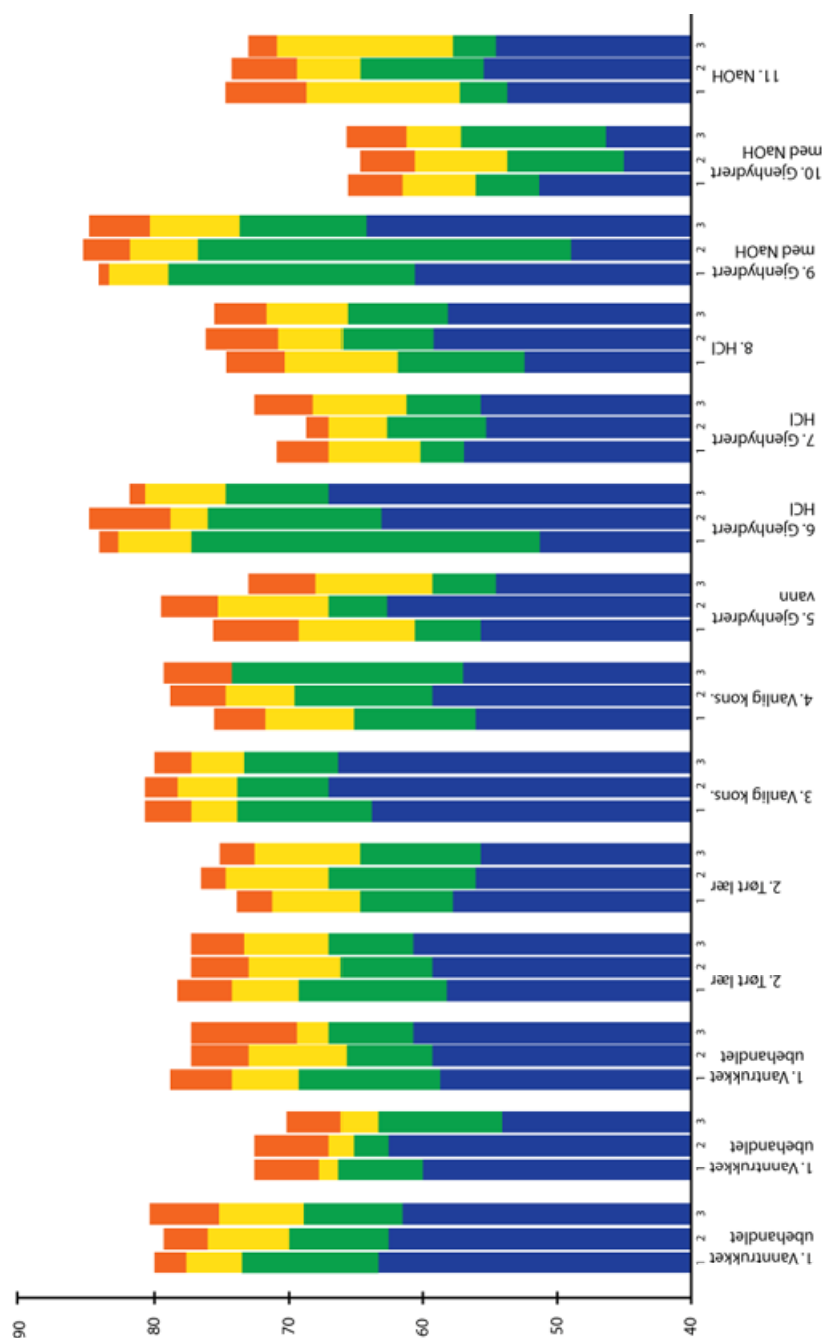
2011-05-31

1. Page

Vedlegg VIII: Resultat av krympingstemperaturanalyse

Lærprøver	Nr.	T _{first}	T _s	T _e	T _{last}	ΔT _t	ΔT	
1. Vantrukket ubehandlet	1	63.1	73.2	78.0	80.0	16.9	4.8	
	2	62.0	70.0	76.5	79.0	17	6.5	
	3	61.6	69.2	75.0	80.7	19.1	5.8	
1. Vantrukket ubehandlet	1	49.4	56.0	64.9	69.0	19.6	8.9	
	2	51.7	56.1	61.8	66.9	15.2	5.7	
	3	49.4	57.2	62.5	71.4	22	5.3	
1. Vantrukket ubehandlet	1	59.9	66.5	68.0	72.6	12.7	1.5	
	2	62.0	65.3	67.9	72.3	10.3	2.6	
	3	54.1	63.1	66.3	70.0	15.9	3.2	
2. Tørt lær	1	58.9	69.4	73.9	78.8	19.9	4.5	
	2	59.3	66.1	72.5	77.5	18.2	6.4	
	3	61.1	67.0	72.4	77.5	16.4	5.4	
2. Tørt lær	1	57.3	64.4	71.2	73.5	16.2	6.8	
	2	56.3	67.0	73.4	74.8	18.5	6.4	
	3	56.0	64.9	72.0	73.9	17.9	7.1	
3. Vanlig kons.	1	63.7	73.0	77.6	80.8	17.1	4.6	
	2	66.9	73.3	78.5	80.4	13.5	5.2	
	3	65.4	72.5	77.1	79.8	14.4	4.6	
4. Vanlig kons.	1	56.3	65.0	71.1	75.0	18.7	6.1	
	2	59.1	69.5	73.4	78.8	19.7	3.9	
	3	57.5	66.1	73.7	79.0	21.5	7.6	
5. Gjenhydrert vann	1	55.4	60.6	69.2	75.5	20.1	8.6	
	2	62.4	67.2	73.4	79.0	16.6	6.2	
	3	54.7	59.2	68.2	72.5	17.8	9.0	
6. Gjenhydrert med HCl	1	51.4	77.7	82.2	83.8	32.4	4.5	
	2	62.4	76.1	78.4	84.8	22.4	2.3	
	3	67.3	74.6	80.5	81.0	13.7	5.9	
7. Gjenhydrert med HCl	1	53.7	60.3	67.3	70.9	17.2	7.0	
	2	55.4	62.4	66.5	68.5	13.1	4.1	
	3	55.6	61.6	68.2	72.0	16.4	6.6	
8. HCl	1	52.2	61.4	70.1	74.3	22.1	8.7	
	2	59.8	66.1	70.3	76.2	16.5	4.2	
	3	58.9	65.8	71.5	75.6	16.7	5.7	
9. Gjenhydrert med NaOH	1	60.6	79.2	82.5	83.6	23.0	3.3	
	2	51.9	76.6	81.1	84.9	33.0	4.5	
	3	64.1	73.4	80.2	83.9	19.8	6.8	
10. Gjenhydrert med NaOH	1	51.1	56.1	61.1	65.0	13.9	5.0	
	2	45.0	53.1	60.3	64.3	19.3	7.2	
	3	46.6	57.3	60.6	65.3	18.7	3.3	
11. NaOH	1	53.9	57.9	68.8	74.9	21.0	10.9	
	2	55.8	64.5	69.4	74.0	18.2	4.9	
	3	55.3	58.6	70.5	72.5	17.2	11.9	

Vedlegg IX: Grafisk fremstilling av resultatene fra krympingstemperaturanalyse.



Tilbakeføring av fukt til tørt, tidligere vanntrukket og ubehandlet arkeologisk lær

En undersøkelse av effekt og resultat av ukontrollert tørking, gjenhydrering og konservering.

Marianne Sjølie



Masteroppgave i Gjenstandskonservering

Institutt for arkeologi, konservering og historie

Det humanistiske fakultet

Universitetet i Oslo

Vår 2011

Sammendrag

Masteroppgaven er en materialebasert oppgave hvor forskningsmaterialet er vanntrukket arkeologisk lær. Det regnes som svært viktig at slikt materiale ikke tørker før det er behandlet da tørkeprosessen fører til fysiske skader som krymping, stivhet og deformasjon. Dette resulterer i et materiale mer utsatt for videre nedbrytning og forringing av informasjonspotensialet. Her blir først effekten av tørkeprosessen undersøkt med fokus på hvilke skader dette påfører materialet. Deretter undersøkes muligheter for å gjenhydrere læret slik at det kan behandles med allment akseptert konserveringsbehandling.

Under oppgavens generelle metodikk beskrives og begrunnes valg av de eksperimentelle forsøk på gjenhydrering, valg av konserveringsbehandling og hvilke analysemetoder som benyttes for å undersøke tilstand og endring av denne i vanntrukket arkeologisk lær.

Forsøkene som skal utføres er svelling i vann, 0.001 M saltsyre, 0.01 M saltsyre, 0.001 M natriumhydroksid og 0.01 M natriumhydroksid. I teorikapittelet presenteres og forklares den teori som danner grunnlaget for forståelse av lær som materiale, dets fysiske og kjemiske oppbygning, fremstilling og nedbrytningsmekanismer. Karakteristikk ved vanntrukket arkeologisk lær og vanlige behandlingsmetoder for slikt materiale diskuteres. Her presenteres også de prinsipper som utnyttes for å tilbakeføre fukt til tørt lær gjennom svelleprosesser. De er osmotisk og lyotropisk svelling, og er kjent fra lærfremstillingen. I oppgavens praktiske del gjennomføres forsøk med ukontrollert tørking av lær og deretter forsøk på gjenhydrering. De gjenhydrerte prøvene skal videre behandles som vanntrukne med PEG 400 impregnering og frysetørking. Det gjøres undersøkelser og analyser på tre nivåer for å vurdere effekt av forsøkene; på makronivå, av fibernetverket og undersøkelse av kollagenets stabilitet.

Resultatene fra forsøkene viser at tørkeprosessen ikke fører til struktorkollaps i det aktuelle materialet og svelleforsøkene reverserer de negative effektene av tørkeprosessen på makronivå. Det er vanskelig å trekke slutninger om effekten av forsøkene på fibernivå da analysene gir enten svært homogene resultater eller viser store variasjoner. Det konkluderes med at alle forsøkene var vellykket i den forstand at de innførte ønsket endring til materiale, men at behandling med saltsyre og natriumhydroksid ikke er forenelig med konserveringsprinsippet om minimal inngripen og bevaring av materialer. Forsøket med vann ga tilsvarende resultater og kan være egnet til å gjenhydrere tørt, tidligere vanntrukket lær som har tørket uten behandling.

Forord

Masteroppgaven i gjenstandskonservering ble skrevet i løpet av våren 2011. Under arbeidet med oppgaven har jeg fått en unik mulighet til å fordype meg i det interessante og komplekse materialet vanntrukket arkeologisk lær. I tillegg til en grundig forståelse for materialet har arbeidet gitt meg viktige erfaringer om vitenskapelig forskningsmetode og prosess. Jeg har fått muligheten til å gjøre forsøk som ikke tidligere er utprøvd i denne sammenheng og håper at resultatene kan bidra til videre forskning innen konservering av vanntrukket arkeologisk lær. Det er flere som må takkes for uvurderlig hjelp gjennom prosjektet, først og fremst min veileder Universitetslektor Douwtje van der Meulen for trygg veiledning, konstruktiv kritikk og praktisk hjelp underveis. Jeg må også få takke:

- Inger Marie Egenberg, Førstekonservator ved Norsk Maritimt Museum for forskningsmateriale og hjelp underveis.
- Torunn Klokkernes, Konservator, for hjelp til innledende strukturering av oppgaven.
- Jeremy Hutchings, førsteamanuensis ved Konserveringsstudiet for innledende inspirasjon og veiledning.
- Mikkel Christensen, Stipendiat ved Konserveringsseksjonen, Kulturhistorisk Museum, UiO, for hjelp til å forstå kjemiens verden.
- Anne Håbu, Konservator ved Konserveringsseksjonen, UiO, for lån av utstyr.
- Åse Berre, Kjemilærer, for uvurderlig kjemihjelp de siste årene.
- De fantastiske konserveringsstudentene ved UiO, for enormt pågangsmot og smittende humør.
- Familie og venner for støtte og praktisk hjelp i hverdagen.
- Sist men ikke minst, de to mennene i mitt liv, Ted og Mats, for alt!

Innhold

1. Innledning.....	1
2. Generell metodikk	4
2.1 Det teoretiske grunnlaget	4
2.2 Forskningsmaterialet	5
Valg av eksperimentelle gjenhydreringsmetoder	6
2.4 Valg av avsluttende konserveringsmetode	7
2.5 Undersøkelser og analyse på materialet	8
2.5.1 Analyse av vanntrukket arkeologisk lær	9
2.5.2 Dokumentasjon og identifikasjon av forsøksmateriale	10
2.5.4 Undersøkelser av forskningsmaterialet på makronivå	12
2.5.5 Undersøkelse av fibernetverket.....	13
2.5.6 Undersøkelse av kollagenfibrenes stabilitet	15
3. Teori	17
3.1 Beskrivelse av skinn- og lærstruktur	17
3.2 Kollagenproteinets oppbygning	19
3.3 Garveprosessen.....	22
3.4 Vanntrukket arkeologisk lær	26
3.5 Nedbrytningsprosesser	26
3.6 Konservering av vanntrukket arkeologisk lær	30
3.7 Forholdet mellom vann og kollagen.....	33
3.8 Svelling av kollagen	34
4. Beskrivelse av praktiske forsøk.....	37
4.1 Kort beskrivelse av behandlingene	37
4.2 Preparering av testmaterialet	38
4.4 Gjennomføring av forsøkene.....	38
4.4.1 Forundersøkelser for å bestemme behandlingstid	39
4.4.2 Gjennomføring av eksperimentelle forsøk	40
4.4.3 Konserveringsbehandling av lærprøvene	40
4.3 Dokumentasjon, undersøkelse og analyse av forskningsmaterialet	41
4.3.1 Identifisering av forskningsmaterialet.....	41
4.3.2 Undersøkelse av forskningsmaterialet på makronivå.....	42
4.3.3 Undersøkelse av fibernetverket.....	43

4.3.4 Undersøkelse av kollagenfibrenes stabilitet.....	44
5. Resultat av forsøk og analyse.....	46
5.1 Dokumentasjon og identifisering av forskningsmaterialet.....	46
5.2 Resultat av svelleforsøk	48
5.2.1 Undersøkelse av forskningsmaterialet på makronivå.....	48
5.2.2 Undersøkelse av fibernettverket.....	51
5.2.3 Undersøkelse av kollagenfibrenes stabilitet.....	54
5.3 Analysekritikk og vurdering av valgte metoder	58
6. Konklusjon	59
6.1 Problemstilling 1: Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket arkeologisk lær?	59
6.2 Problemstilling 2: Er det mulig å gjenhydrere tørt lær for å behandle det som vanntrukket?	60
6.3 Vurdering av forsøksmetodenes egnethet innen konservering	61
Litteratur.....	62
URL:.....	67
Personlig kommunikasjon:.....	67
Vedlegg I: CARS	68
Vedlegg II. Dokumentasjonsbilder av lærprøvene i våt, tørr og behandlet tilstand.....	69
Vedlegg III. Omriss av lærprøvene	72
Vedlegg IV: Oversikt over vektendring gjennom prosjektet	73
Vedlegg V: Referansebilder av narvmønster	74
Vedlegg VI: SEM bilder	75
Vedlegg VII: SEM-EDS.....	77

Figurer:

Figur 1: Oversikt over skinnstruktur	18
Figur 2: Peptidbinding.....	19
Figur 3: Kollagenmolekylet	20
Figur 4: Fremstilling av a: tørr kollagen, b: våt kollagen, c: svellet kollagen.....	21
Figur 5 Bilde av narven til forskningsmaterialet.....	46
Figur 6: Resultat fra CARS analyse.	50
Figur 7: Oversikt over fukttap.	52
Figur 8: Oversikt over pH-målinger.....	55
Figur 9: Oversikt over krympingstemperatur for ulike garvemetoder	56
Figur 10: Gjennomsnitt av resultatene fra krympingstemperaturanalyse	57

Om ikke annet er nevnt er fotografier, tabeller og grafer fremstilt av undertegnede.

1. Innledning

Organisk materiale nedbrytes som en naturlig del av kretsløpet men kan bevares under særegne klimatiske forhold som svært tørt funnmiljø, i permafrost eller i vanntrukket funnkontekst. Sistnevnte innebærer funn gjort i hav, elver, innsjøer, myr og i jorden under grunnvann nivå. Det er lær fra vanntrukket kontekst som skal behandles i denne oppgaven. Vanntrukket arkeologisk lær defineres som lær fra anaerobt og vått funnmiljø hvor vann fyller alle porerom mellom fibernetverket (Malea and Watkinson 1999:249). Grad av bevaring er høyst varierende og avhenger av flere forhold som skal diskuteres i denne oppgaven. Vanntrukket arkeologisk lær er et komplisert materiale innen konservering, på grunn av de mange faktorer som har påvirket og påvirker dets egenskaper og tilstand. I første omgang dreier det seg om råmaterialets egenskaper og prosessene som omdanner dette til lær. Deretter vil bruk og slitasje påvirke lærets tilstand, før deponering i anaerobt vannfylt arkeologisk kontekst vil føre til ytterligere endringer i læret. Utgravning vil forstyrre det bevarende funnklimaet og som kan føre til kritiske endringer i materialet, det er her konservering av læret begynner. Det er derfor en vanskelig oppgave å forstå det arkeologiske lærets fysiske og kjemiske tilstand, og hvordan materialet vil påvirkes av behandling etter utgravning.

Hensikten med konservering av vanntrukket arkeologisk lær er å stabilisere gjenstanden ved å fjerne overskuddsvann mens størrelse og form beholdes, fortrinnsvis med minst mulig inngripende metoder. Videre er det ønskelig å tilføre eller beholde materialets fysiske styrke, fleksibilitet og toleranse for klimasvingninger, slik at gjenstanden kan håndteres, undersøkes og oppevares i normale lagrings- og utstillingsforhold (Cameron *et al.* 2006:248). Innen konserveringslitteraturen gjentas viktigheten av at vanntrukket arkeologisk lær ikke må tørke ut før behandling da læret vil krympe, bli stivt og deformert. Effekten er en konsekvens av vannets sterke kapillærkrefters påvirkning på lærstrukturen under tørkeprosessen (Cameron *et al.* 2006:248; Carlsson 1980:166; Peacock 2001:13). Dessverre hender det at vanntrukket arkeologisk lær tørker ut før det behandles av konservatorer. Det beskrives sjelden i konserveringslitteraturen men nevnes av Carlsson og Volken (Carlsson 1980:173; Volken 2001:42). Det er også et faktum jeg har fått bekreftet gjennom korrespondanse med konservatorer fra Norge, Sverige og Danmark. Årsaken er ofte uheldige oppvaringsforhold før det er mulig å konservere læret. Resultatet er at læret trolig ikke tåler fluktuerende klimaforhold og er uegnet til utstilling og forskning på grunn av forringelse av informasjonspotensialet.

Hensikten med denne oppgaven er å utføre innledende undersøkelser på et område som er svært lite belyst innen arkeologisk konservering. Dette ved å undersøke behandlingsmuligheter for lær som har tørket uten behandling. Det er ikke funnet at det er publisert noen tilsvarende undersøkelse om behandlingsforsøk. Det som finnes i litteraturen bærer preg av en ad hoc tilnærming uten forankring i forskning på området. Problemstillingen er todelt og er som følger:

1. Hvordan påvirker tørkeprosessen det vanntrukne læret?
2. Er det mulig å gjenhydrere tørt lær for å behandle det som vanntrukket?

En viktig premiss for å svare på problemstillingene er en grundig forståelse av lær som materiale, hva som er karakteristisk for vanntrukket arkeologisk lær og vanlig konserveringsbehandling av slikt materiale. Oppgaven skal svare på problemstillingen ved innledningsvis å studere litteratur som beskriver lærets oppbygning, fremstilling, nedbrytning og konservering. Litteraturen om historisk lær, lærteknologi og kjemi vil hovedsakelig danne grunnlaget for forståelsen av materiale- og nedbrytningsprosesser. Siden konserveringslitteraturen om arkeologisk vanntrukket lær fortrinnsvis omhandler empiriske studier om behandlings- og analysemetoder vil den danne grunnlaget for valg av konserveringsmetode. Det skal gjøres praktiske forsøk ved å lufttørke vanntrukket lær for undersøkelse og videre behandling. Prinsipper benyttet i lærfremstillingprosessen vil benyttes for å forsøke å reversere de negative effektene av tørkeprosessen. Med bakgrunn i studier gjort på analyser av nedbrytning og denaturering av arkeologisk lær, historisk lær og pergament velges metoder som skal belyse tilstand og endringer i forskningsmaterialet gjennom prosjektet.

Norsk Maritimt Museum bidro med forskningsmateriale i form av vanntrukket arkeologisk lær og det ble gitt tillatelse til å utføre inngrep i form av oppdeling, eksperimentelle forsøk og prøveuttagning uten hensyn til påvirkning på materialet. Oppgaven må leses som et forsøk på å belyse et felt innen konservering som er viet lite oppmerksomhet, hvor målet er å kunne gjøre videre anbefalinger om de eksperimentelle metodene valgt i forsøkene. Det innebærer at resultatene ikke vil føre til en ferdig utviklet metode for å håndtere tørt ubehandlet materiale innen konservering, men kan gi resultater som kan føre forskning innen feltet et skritt videre. Resultatene vil ikke danne grunnlag for statistisk gyldige slutninger da mengde forskningsmateriale og tiden til å analysere dette er begrenset. Oppgaven må derfor leses som en kasusstudie om lær som vil behandles med eksperimentelle forsøk.

Nedenfor skal først metoder benyttet i oppgaven presenteres og begrunnes. Deretter følger en teoretisk fremstilling over informasjonen som regnes som vesenlig i forhold til forståelse av materialet og de forsøk som skal utføres i det påfølgende kapittelet. Der skal de praktiske fremgangsmetoder beskrives, før resultater presenteres og diskuteres. Avslutningsvis vil resultatenes relevans og betydning for å besvare problemstillingene diskuteres.

2. Generell metodikk

Her skal den generelle metode som benyttes for å besvare problemstillingene diskuteres. Bruk av aktuell litteratur vil danne grunnlaget for å forstå lær som materiale og hvilke egenskaper som beskriver vanntrukket arkeologisk lær. Litteratur vil også benyttes for å beskrive de teoretiske effekter av ukontrollert tørking av vanntrukket arkeologisk lær, og muligheter for å gjenhydrere og konservere tørt lær. Det skal utformes noen eksperimentelle forsøk som tar sikte på å svelle tørt lær for å innføre fukt i strukturen slik at læret igjen kan betegnes som vanntrukket. Forsøkene baseres på kjente prinsipper om osmotisk og lyotropisk svelling anvendt i lærfremstilling. Valg av konserveringsbehandlingen som skal avslutte forsøkene på det gjenhydrerte materialet baseres på vanlige metoder diskutert i litteratur og egne tidligere erfaringer. Valgt metode benevnes som vanlig konserveringsbehandling. Analysemetoder som anses som relevante i forhold til undersøkelsen og dokumentasjon av effekt av tørking, gjenhydrering og konserveringsbehandling skal beskrives og valget skal begrunnes. Praktisk bruk av analysemetodene vil svare på problemstillingene: Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket lær? Og: Er det mulig å gjenhydrere lær for å behandle det som vanntrukket? Noe teori vil presenteres underveis der det anses som nødvendig for forståelsen av metodevalg, ellers henvises leseren til teorikapittelet for utdyping av prosessene beskrevet.

Siden målet med konservering av vanntrukket arkeologisk lær er å bevare form, størrelse og fleksibilitet skal disse kriteriene vurderes gjennom prosjektet. Dette blir beskrevet som undersøkelser på makronivå og omhandler synlige og følbare endringer i materialet.

Undersøkelser på mikronivå vil vurdere fiberstrukturen og fiberstabilitet, det vil si det som ikke er tydelig på makronivå men fortsatt vil påvirke egenskapene og tilstand i læret. Begrepet tilstand brukes om to forhold som innvirker på hverandre. Det første er de fysiske egenskaper som vanntrukket, tørrhet, fleksible og lignende, mens det andre er tilstand som betegnelse på bevaring og nedbrytning. Med forsøk menes her den praktiske prosedyre som er satt opp for å undersøke og besvare problemstillingene. Heretter vil materialet beskrives som vanntrukket lær, begrepet arkeologisk vil i hovedsak ikke tas med men gjelder fortsatt.

2.1 Det teoretiske grunnlaget

Første trinn for å svare på problemstillingene er å utføre en grundig litteraturundersøkelse. Konserveringslitteratur om arkeologisk lær er ofte kasusstudier og empirisk undersøkelser, som omhandler valg og utvikling av konserveringsbehandlinger, og i senere tid analyse for å

vurdere metodene. For å skaffe en grundig forståelse av de fysiske og kjemiske egenskapene til lær som materiale må derfor også annen litteratur konsulteres. Konserveringslitteratur om kollagenkjemi, garvemetoder og nedbrytning blir regnet som mest relevant å bruke da den er direkte vinklet mot det aktuelle materialet og prosesser. I tillegg er det beskrevet på en forståelig måte, kontra litteratur om kollagenkjemi som ofte er svært komplisert og om prosesser det ikke er rom for å komme inn på her. Det blir i tillegg benyttet litteratur fra lærfremstilling og generell kjemi for å forstå forsøkene som skal utføres i prosjektet. Den innledende informasjonen om mulige metoder for å svelle kollagen kom fra en rekke forskningsartikler fra "British Leather Manufacturers Research Association", en organisasjon som ikke eksisterer i dag, men som publiserte en rekke studier om emnet fra 1920-tallet. Det meste av materialet er ikke direkte anvendt i oppgaven men de førte informasjonsinnhentingen videre til andre kilder som var mer direkte overførbare. Informasjonen som danner grunnlaget for forståelse av lær som materiale ble hentet fra litteratur som anses som korrekt da de er skrevet av personer med høy kompetanse om temaet, og som gjennomgående har blitt referert til i konserveringslitteraturen.

2.2 Forskningsmaterialet

Forskningsmaterialet er en vantrukket lærgjenstand utgravd i Bjørvika i 2004, i forbindelse med Operaprojektet. Området ble tidligere kalt Bjørvikautstikkeren og ligger ved Akerselvas utløp. Utstikkeren var et resultat av utfylling i sjøen med blant annet sagflis fra sagene oppover Akerselva som pågikk fra ca. 1770. Mye av det arkeologiske gjenstandsmaterialet som ble utgravd kan regnes som utfyllingsmateriale til utstikkeren. De eldste funnene er antagelig fra tidlig 1700-tallet og stammer fra nivået under utfyllingen. Det aktuelle forskningsmaterialet og de fleste andre funnene stammer fra sen 1700- og 1800-tallet. (Trond Engen 2011, personlig kommunikasjon). Det er usikkert hva gjenstanden har vært men materialet er relativt stort, og størrelsen på materialet gir en unik mulighet til å velge ut et område hvor forskningsmaterialet skal skjæres fra, og deretter deles opp i mindre prøver. Kriteriet for valg av materiale er nettopp at alle prøvene som skal behandles kommer fra samme opphav, det vil si fra samme råmateriale, påvirket av de samme garve- og bruksprosesser og fra samme funnkontekst. Alle lærprøvene kommer fra et homogent utseende område midt i læret som gir likest mulig utgangspunkt. Det blir brukt én større prøve, 3x5 cm, for hvert forsøk, med unntak av behandling med vanlig konserveringsmetode hvor det blir brukt to prøver. De store prøvene skal brukes til å gjøre undersøkelser på

makronivå gjennom forsøkene. I tillegg skal det følge med tre mindre prøver per store prøve i hvert forsøk til bruk i analyser på mikronivå. Slike analyser er ofte destruktive og prøveuttak gjør at det er uvesentlig å gjennomføre undersøkelser på makronivå på disse.

2.3 Valg av eksperimentelle gjenhydreringsmetoder

Hensikten med forsøkene er å reversere den negative endringen i læret innført gjennom ukontrollert tørking. I litteraturen beskrives denne endringen først og fremst gjennom krymping, tap av fleksibilitet og mulig kollaps av fiberstrukturen (Cameron *et al.* 2006:248; Ganiaris *et al.* 1982:12). Forsøkene gjøres på lær som skal tørkes ukontrollert i romtemperatur, og tørke til vekten stabiliseres, for deretter å gjenhydreres. Det antas at en slik tørkemetode, og grad av tørrhet i læret, er representativt for vanntrukket lær som tørker ut før behandling. Målet med gjenhydrering av tørt lær er å finne en metode for å innføre vann i lærstrukturen som siden kan erstattes med et impregneringsmiddel før frysetørking. Teorier om osmotisk og lyotropisk svelling skal benyttes for å forsøke å svelle læret slik at det tar inn vann igjen, og dermed reverserer krymping og gjenopprette fleksibilitet. Svellemekanismene er kjent fra lærframstilling, og kjemikaliene som benyttes har vært brukt i framstillingsprosessene. I praksis vil dette gjøres ved å plassere prøvene i destillert vann og i fortynnede saltsyre- og natriumhydroksidløsninger med ønsket pH. Teorien bak mulig gjenhydrering med vann hentes fra teori om fuktinnhold i lær og fra teori om svelling, se kapittel 3. for utdypning. Da det i litteraturen oppgis mest svelleffekt ved pH 2 og 12 må kjemikaliene fortynnes til løsninger med nevnte pH. I tillegg skal det gjøres forsøk med litt svakere løsninger, pH 3 og pH 11, for å se om resultatet av gjenhydreringsprosessen endres. For å finne ut hvor lenge lærprøvene skal behandles blir det utført forundersøkelser på forskningsmaterialet. Behandling av lær med sterke syrer og baser strider mot konserveringsprinsippet om minimal inngripen, og kan vanskeliggjøre videre analyser av materialet. Det etiske aspektet ved forsøkene skal ikke diskuteres her og avgjørelsen om å utføre slike forsøk begrunnes med at det i forskningssammenheng er interessant å undersøke hvordan materialet påvirkes. Spesielt kan forskjell i effekt mellom svelleforsøk med nevnte kjemikalier og vann være av interesse, da behandling med vann ikke vil innføre nye og potensielle skadelige kjemikalier til det aktuelle læret.

2.4 Valg av avsluttende konserveringsmetode

Det velges en konserveringsbehandling for vanntrukket lær som er vanlig å bruke blant konservatorer i dag. Det ble sendt ut et spørreskjema til flere museer og konserveringsinstitusjoner i Norge for å finne ut om de metoder som velges i praksis er de samme som diskuteres i konserveringspublikasjoner. Det var ikke mange som svare, og av de få som svarte var det ingen som arbeidet med konservering av vanntrukket lær i dag. Informasjon om de ulike behandlinger er derfor hentet fra publisert konserveringslitteratur og fra samtale med konservator Anders Helseth Nilsson fra Kulturhistorisk Museum, UiO. Hensiktet med å velge en konserveringsmetode som er aktuell i dag er å skape et grunnlag for sammenligning mellom de gjenhydrerte prøvene og kontrollprøver. Sistnevnte er vanntrukket lær som behandles med vanlig konserveringsbehandling, og det antas at resultatet fra behandlingene kan benyttes som standard for ønsket resultat. Behandlingen skal gi et lær som har tilfredsstillende form, fleksibilitet, motstand mot innendørs klimaendringer og stabilitet over tid. Sistnevnte to egenskaper skal ikke undersøkes her. Det fremgår fra litteraturen at konserveringsmetodene som benyttes for vanntrukket lær ved de ulike institusjonene er et resultat av empiriske gode erfaringer. Sammenligning av metoder foregår også ofte på et subjektivt grunnlag, noe som kan føre til usikkerhet om behandlingers effekt. Som det fremgår i teorikapitlet nedenfor er det vanlig å behandle vanntrukket lær først med et impregneringsmiddel som skal virke smørende og gi støtte til strukturen, for deretter å frysetørke læret. Den konserveringsmetoden som skal brukes på det vanntrukne og gjenhydrerte lær er impregnering med PEG (Polyetylenglykol) 400 etterfulgt av frysetørking. Valget begrunnes med egne gode erfaringer med metoden ved en tidligere anledning, og støttes av et annet studiekulls tilsvarende erfaringer. Det fremgår i litteraturen at det er en god metode (se teorikapittel) og en metode som har vært benyttet på KHM de senere år med gode resultater (Anders Helseth Nilsson, personlig kommunikasjon). Prosenten av PEG 400 i vann er omdiskutert, men her blir 30 % valgt på grunn av overnevnte årsaker. Behandlingstid i frysetørkemaskinen vil bestemmes etter innledende forundersøkelser som beskrives under 4.4.1.

2.5 Undersøkelser og analyser på materialet

For å svare på problemstillingen: Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket arkeologisk lær? Og: Er det mulig å gjenhydrere tørt lær for å behandle det som vanntrukket? må det utføres praktiske forsøk hvor læret tørkes og forsøkes gjenhydreres. For å forstå endringer og resultater av de forskjellige forsøk må det gjøres grundig undersøkelse og analyse av materialet før og etter. På grunn av påvirkningen fra den arkeologiske konteksten på læret regnes analyser av vanntrukket arkeologisk lær som problematisk. Med det menes de analyser som gjøres på mikronivå, om kjemisk og strukturell stabilitet. Undersøkelser av læret på makronivå består for det meste av enkle fysiske vurderinger som regnes som uproblematisk.

Før forsøkene startes skal lærematerialet dokumenteres og analyseres for å samle kunnskap om forskningsmaterialet, og for siden å kunne undersøke hvordan forsøkene har påvirket læret. Beskrivelse av hva som skjer i læret på makro og mikronivå skal teoretisk presenteres under teorikapittelet mens forsøket skal belyse prosessen. Forsøksprosessen består av fire trinn som må analyseres og evalueres for å kunne svare på problemstillingene;

- Det første trinnet er materialets tilstand før forsøkene starter. Dette vanntrukne læret har vært oppvart kaldt og vått etter utgravning i 2004.
- Trinn to er ukontrollert lufttørking av prøver fra det vanntrukne læret som skal illustrere utilsiktet tørking i praksis.
- Trinn tre er forsøk på gjenhydrering av de tørre prøvene hvor intensjonen er videre konservering av materialet fra vanntrukket tilstand. Her skal det blant annet brukes en syre og en base, så det må samtidig undersøkes hvordan bruken av disse påvirker læret. Det gjøres ved å behandle vanntrukne prøver med de samme kjemikaliene som brukes på de tørre prøvene. Disse kalles kontrollprøver.
- Trinn fire er den avsluttende konserveringen av gjenhydrerte prøver med vanlig konserveringsbehandling. Her skal også vanntrukne prøver som ikke har vært tørre behandles på samme måte. De konserverte prøvene fra sistnevnte materiale er kontrollprøver som skal representere et resultat som innen konservering ansees som akseptabelt for slikt materiale.

Det er satt sammen flere analysemetoder som til sammen regnes som vesentlige for å undersøke materialet og påvise endringer påført gjennom forsøkene. De samme metodene skal brukes før forsøkene, etter tørking og etter avsluttende konservering, og resultatene skal vurderes hver for seg og satt opp mot hverandre. Ved undersøkelse av tilstand til det opprinnelige vanntrukne materialet eller effekt av tørking på lær skal ikke alle prøver før tørking og etter tørking undersøkes. Det gjøres analyser på én vanntrukket prøve og én tørr prøve som skal representere de ulike stadiene. Først skal analyser på vanntrukket lær diskuteres i forhold til påvirkningen av funnmiljø og hvilken betydning denne påvirkningen har for forståelse av materialet her.

2.5.1 Analyse av vanntrukket arkeologisk lær

Analyser av vanntrukket lær har blitt beskrevet som problematisk og komplisert, og det har vært fremsatt beskyldninger om at lite forskning er gjort på emnet på grunn av dette, og for at behandlingsvalg har vært ansett som mindre kritisk i forhold til andre materialer (Suenson-Taylor og Sully 1996:157). Det må derfor vies et avsnitt her før valgte analysemetoder begrunnes. I løpet av den tid hvor vanntrukket lær har blitt aktivt konservert, som ifølge Jensen er godt over 100 år, har det vært lite utvikling av analysemetoder og en vitenskapelig tilnærming til materialet (Jensen 1987:128). Særlig blir dette tydelig i forhold til utviklingen av analyser til bruk på historisk lær, hvor det er ansett som en del av konserveringsprosessen å undersøke hvilken garvemetode som har blitt brukt og grad av nedbrytning i læret (Thomson 2006b). Det samme er ikke tilfellet for konserveringen av vanntrukket lær (Jensen 1987:128; Malea and Watkinson 1999:249). Behandlingen som benyttes er heller et resultat av konserveringsinstitusjonens empiriske erfaring med konservering av vanntrukket lær, og samme metode benyttes ofte på alt slikt materiale. En årsak til den manglende bruken av analysemetoder på vanntrukket lær er at det ofte er komplisert. Lærets struktur er ofte kontaminert og impregnert med jord, mineraler og salter fra deponeringsmiljøet som vanskeliggjør analyser, i tillegg til at garvestoffene kan være utvasket (Brickley 1991:23; Jensen 1987:129; Malea and Watkinson 1999:249). Men selv om analyser kan være vanskelig er det fullt mulig. Flere fremmer bruken av enkle fysiske og ofte subjektive tester (Larsen *et al.* 1996:113-120; Malea and Watkinson 1999:249; Suenson-Taylor 2001:1-7; Suenson-Taylor og Sully 1996:158), og ifølge Jensen kan resultatene av undersøkelser av fleksibilitet, farge, tekstur, flekker, lukt og styrke benyttes for å trekke slutninger om lærets fysiske og kjemiske tilstand (Jensen 1987:129). Det har også blitt mer fokus på å bruke objektive

vitenskapelige analyser på vanntrukket lær for å vurdere behandling i senere tid, som SEM (Wallace 1996; Wiesner og Krekel 2007), FTIR (Godfrey og Kasi 1998), ED-XRF (Hovmand 2001; Hovmand og Jones 2001) og Krympingstemperaturanalyse (Larsen *et al.* 1993; Larsen 1999).

Ved valg av analysemetoder som skal benyttes i prosjektet var det vesentlig å sette sammen en prosedyre som dekket de ulike aspektene ved læret. I tillegg måtte tids- og ressursbegrensning tas med i betraktningen, og grad av objektivitet over resultatene. Av de mer kompliserte analysemetoder nevnt ovenfor skal det her benyttes våtkjemiske tester på prøveuttak, SEM analyse og krympingstemperaturanalyse. Det skal kort nevnes noen metoder som velges bort og hvorfor. Av de enklere analysene skal det ikke gjøres fargeanalyse eller fiberanalyse. Farge skal ikke vurderes siden det er umulig å si hvordan fargen kan reflektere tilstand. Fargen kan være påvirket av en mengde faktorer, og selv om det tradisjonelt har vært et ønske om at læret bør være lysere etter behandling (Ganiaris *et al.* 1982:12) vil ikke dette vurderes her. Analyse av fibersammenheng viser grad av nedbrytning gjennom undersøkelse av fibersammenheng etter metode utviklet av Larsen og benyttes på tørre fibre (Larsen *et al.* 1996:113-121). Her er det ønskelig å benytte metoder som også kan analysere fibre mens de er våte. I tillegg ble det informert om en annen metode for bruk på våte fibre av Larsen (Larsen, personlig kommunikasjon) hvor vurdering av fibernedbrytningskarakteristikk gjøres i mikroskop. På grunn av vanskeligheter med å få tatt bilder av fibre som skal analyseres ble metoden valgt bort siden resultatene fikk lite gyldighet. Av mer kompliserte instrument analyser ble det valgt å ikke utføre FTIR og aminosyreanalyse på grunn av behovet for ekstern kompetanse til utførelsen og tolkning. ED-XRF instrument er tilgjengelig men siden det benyttes til å oppdage tyngre elementer enn organisk ble det valgt bort, da mineralproblematikken i vanntrukket lær ikke er i fokus her.

2.5.2 Dokumentasjon og identifikasjon av forsøksmateriale

Forsøksmaterialet skal undersøkes før forsøkene starter. Det skal benyttes metoder som vanligvis brukes ved konservering av vanntrukket arkeologisk lær som beskrevet i teorikapittelet. Siden det her er viktig å få en grundigere forståelse av materialet for å forklare tilstand og endringer av tilstand underveis i prosjektet må flere metoder tas i bruk. Det er vanlig praksis å dokumentere form og størrelse på vanntrukket arkeologisk lær ved tegning, da lær ofte krymper i forbindelse med behandling (Cronyn 1990:273). I noen tilfeller omfatter

det å tegne opp omrisset av gjenstanden i forhold 1:1, ofte i forbindelse med rensing av jord og leire under rennende vann, og andre ganger kan det innebære grundigere tegning med detaljer av gjenstanden, se Goubitz (1983) og Erlandson (1980) for forslag til standard for tegning. En grunn til at tegning foretrekkes fremfor fotografering er at det kan være vanskelig å få gode bilder av en våt og mørk gjenstand. Her skal de oppdelte lærprøvene dokumenteres ved opptegning av omriss og brukes til videre sammenligning i arbeidsprosessen som beskrevet nedenfor for å vurdere hvordan tørking, gjenhydrering og konserveringsbehandling påvirker lærrets størrelse. I tillegg skal lærprøvene dokumenteres med fotografering. Selv om det ansees som unødvendig i vanlig konserveringsprosedyre vil det med godt lys og fjerning av det ytterste vannet med tørkepapir kunne gi gode dokumentasjonsbilder. Det ansees som uvesentlig å måle prøvene med skyvelære etter at omrisset er tegnet opp. Ifølge Ibbs (1990) vil målinger utført med skyvelære på prøver mindre enn 10 cm være lite nøyaktige og kan ikke sammenlignes prosentvis (Ibb 1990:7). De vanntrukne lærprøvene skal videre veies. Vekt er en måte å kontrollere tap og opptak av fukt i de ulike forsøk. Vekt, omriss og fotografering skal derfor i tillegg til å fungere som innledende dokumentasjon, benyttes for å vurdere endringer som påføres læret av de ulike forsøkene.

Identifikasjon av lærrets opphavsdyr er med på å danne en helhetlig forståelse av læret som forskningsmateriale og er viktig for tolkningen av SEM bilder siden vinkel, tetthet og mulig strukturell diskontinuitet er artsvehengig (Wallace 1996:138). Fiberbuntene som danner læret fibernetter er vevd sammen i en tredimensjonal vev, og fiberbuntene er tykkere og tynnere på ulike deler av dyrets hud. I tillegg til dette har hvert dyr en ensartet narvstruktur (Haines 1981:1). Mønsteret som undersøkes i narven er tomme hårsekker. Siden det er forskjeller på pels/hårsekkens størrelse, tetthet og distribusjon mellom de ulike dyr kan mønsteret brukes for å identifisere dyrearten (Haines 1981:9). Det gjøres ved å studere læret under stereomikroskop og finne mønsteret i narven. Funn sammenlignes med referansebilder fra Haines (1981), Hansen (1980) og egen referansesamling gitt av konservator Theo Sturge.

Garvemetode vil påvirke lærrets egenskaper og det er derfor interessant å identifisere garvemetode. Siden læret er fra en periode hvor det fortrinnsvis ble garvet med vegetabiliske garvestoffer (Jensen 1987:128, Volken 2001:38) og det trolig kun er vegetabilskgarvet lær som bevares ved deponering i vanntrukket kontekst (Botfeldt og Hovmand 2007:25, Volken 2001:38), vil det gjøres forsøk på å identifisere vegetabiliske garvestoffer i læret med våtkjemisk prøveuttak. Ifølge Thomson kan garvemetode forholdsvis enkelt bedømmes etter

lærrets farge og struktur av en erfaren konservator (Thomson 2006:58), men denne metoden gjelder trolig historisk lær.

2.5.4 Undersøkelser av forskningsmaterialet på makronivå

Alle store lærprøver skal undersøkes og dokumenteres ved fotografering, tegning av omriss og vekt som beskrevet ovenfor under 2.3.2. Metodene vil dokumentere endringer i materialet gjennom forsøkene og vil vise effekten av tørking, gjenhydrering og konservering på makronivå. De fleste analysemetodene valgt skal som nevnt utføres før, etter tørking og etter konservering, men omriss og vekt vil i tillegg gjøres etter gjenhydrering. I tillegg skal det gjøres en visuell vurdering av lærrets tilstand før og etter forsøk og behandling for å sammenligne prøver som har blitt utsatt for ulike behandling mot hverandre. Det skal gjøres med CARS metoden,

Sully og Suenson-Taylor har satt sammen en metode for å systematisere visuelle vurderinger av tilstand til vanntrukket lær. Metoden standardiserer konservatorens vurderinger av tilstand til et kvantitativt poengsystem som skal gi statistiske gyldige resultater, og metoden er basert på allerede etablerte medisinske metoder. Metoden skal ikke være tidkrevende og kan utføres samtidig som innledende rensing av materialet (Suenson-Taylor og Sully 1996:158-160). Metoden bruker "Criteria Anchored Rating Scale" eller CARS for å gjøre visuelle vurderinger av gjenstander mest mulig objektive. Tilstandskategoriene er tilpasset vanntrukket lær som gjør at behandlingseffekt kan vurderes, se vedlegg 1. Siden læret vurderes opp mot gitte beskrevne kategorier kan objektiviteten maksimeres (Suenson-Taylor 2001:3). Her skal det brukes en forenklet versjon tilpasset dette prosjektet, og forståelse og endringer av kategoriene er beskrevet under 4.3.2. Dokumentasjonsfotografiene kan til en viss grad benyttes for å etterprøve resultatene. Hver av de store lærprøvene vil få en poengverdi ved vurdering før og etter gjennomført behandling, hvor høy verdi tyder på god tilstand og motsatt for kraftig nedbrutt lær. En upublisert protokoll om bruk og gjennomføring av analysen skrevet av Suenson-Taylor og Sully er tilgjengelig fra D. Sully, og denne ble brukt til støtte i vurderingene.

2.5.5 Undersøkelse av fibernettverket

I konserveringslitteraturen beskrives det hvordan fibernettverket eller lærstrukturen kan kollapse som følge av tørkeprosessen. Endringen har i noen tilfeller blitt beskrevet som irreversibel (Cameron *et al.* 2006:246). Det skal undersøkes i hvilken grad strukturen kollapser på grunn av tørking, og om det er mulig å åpne strukturen igjen gjennom gjenhydrering. Fibernettverket kan studeres direkte gjennom SEM (scanning electron microscopy) analyse eller indirekte gjennom analyse av fuktinnhold.

SEM analyse gir et fotografisk bilde som dannes ved at en kilde bombarderer prøveoverflaten med en stråle av elektroner i vakuum. Prøven reflekterer elektroner som så måles av en detektor. Bildet fremstår i sort/hvit hvor de lysere områdene representerer materialer med høyere tetthet enn mørkere områder. Prøver kan forstørres 100 000 ganger og kan gi et detaljert tredimensjonalt topografisk bilde av overflaten. SEM brukes ofte sammen med EDS (Energy Dispersive Spectra) som kan analysere elementer i prøven. Analysen viser grunnstoffene i prøven og fungerer derfor bedre på uorganiske enn organiske elementer (Stuart 2007:91-95). For dette prosjektet skal SEM analyse og bildetagning foregå på Naturhistorisk Museums laboratorium. Maskinen der er en LVSEM, det vil si Low Vacuum-SEM, som gjør det mulig å analysere prøver ved høyere trykk og egner seg derfor bedre til skjøre prøver. Prøven trenger ikke å dekke med et ledende belegg som kan forstyrre EDS-analysen og den kan være våt (Stuart 2007:92-95). Bilder skal tas av lærets tverrsnitt for å studere om det er mulig å se endringer i lærstrukturen som kan reflektere de ulike behandlingers påvirkning. I tillegg skal det forsøkes å identifisere kontaminerende partikler i læret. Det skal ikke gjøres analyse rett etter gjenhydrering men etter avsluttende konservering. Dette fordi analysing av vått lær er mer komplisert og tidkrevende da prøven må være mindre, ikke kan støttes opp for å få et tverrsnitt og det kan kun gjøres en analyse av gangen. Ved analyse av tørt materiale kan prøvene være større, kan støttes mot en pinne inne i kammeret og flere prøver kan analyseres per gang. SEM bildene skal derfor først brukes for å undersøke et tverrsnitt av en tørket prøve for å se om prosessen har ført til en tettere fiberstruktur. Deretter skal gjenhydrerte og konserveringsbehandlede prøver undersøkes for å se om strukturen har blitt endret/ åpnet av gjenhydreringsprosessen. Det som egentlig undersøkes er hvor mye impregneringsmateriale som har kommet inn i fibernettverket og skiller fibre, og som reflekterer grad av åpenhet. Resultatet kan forhåpentligvis illustrere

om det gjenhydrerte materiale kan konserveres som vanntrukket lær. Disse prøvene skal sammenlignes med tverrsnitt av både ubehandlet vanntrukket lær og vanntrukket lær konservert på vanlig måte. Til slutt skal det vurderes om det er mulig å trekke noen konklusjoner om grad av nedbrytning av fiberstrukturen etter de ulike forsøk.

Måling av fuktinnhold i lær er en indirekte metode for å vurdere forsøkenes effekt på fiberstrukturen, og grad av nedbrytning da det kan argumenteres for at et nedbrutt lær vil tape mer fukt ved tørking enn et lær i bedre tilstand. Ifølge Larsen viser undersøkelse av historisk lær økende absorpsjon og desorpsjon av fukt ved endring i relativ luftfuktighet når læret blir mer nedbrutt. Det betyr at et nedbrutt lær er mer sensitivt for endringer i luftfuktighet og dermed mer utsatt for fysisk stress ved endringer (Larsen 1996:169-170). Tilstrekkelig vann i læret er avgjørende for strukturen og fibrenes fleksibilitet. For lite vann kan føre til oppsprekking av læret. Vanninnholdet i nytt lær er på ca. 14 %, i eldre mer nedbrutt lær er vanninnholdet mindre, ofte rundt 10 % (Thomson2006:63-64). Resultatet fra metoden kan beskrive grad av fleksibilitet, nedbrytning, og tverrbindinger mellom fibre. Mengde fritt vann kan variere mellom 0,07g og 0,25g vann/g tørr kollagen. Bundet vann har sterke bindinger til proteinmolekylene og er en del av lærets struktur. Om dette vannet tapes vil strukturen endres og føres til irreversibel stivhet. Mengde bundet vann kan være opp mot 0,07g vann/g tørr kollagen i 10 % RF. (Florian 2006:41-42). Måling av fuktinnhold gjøres vanligvis ikke på vanntrukket lær (Thomson 2006b:64), trolig fordi det før behandling er vannmettet og ikke kan klimatiseres etter gitte standarder som beskrevet i Thomson (2006b).

Hensikten med måling av fuktinnhold i de tørre lærprøvene er å avdekke hvor tørt det ble av den ukontrollerte tørkeprosessen. Den kan trolig beskrive hvor skadelig prosessen er for dette materialet siden tap av fukt kan virke nedbrytende på lærstrukturen. I tillegg kan det beskrive tilstand fordi det er sannsynlig at et nedbrutt lær vil kollapse i en større grad enn et bedre bevart lær. Målingene som gjøres på det gjenhydrerte og konserverte materialet kan beskrive grad av impregnering, og da grad av åpenhet i strukturen, siden impregneringsmaterialet er hygroskopisk og vil ta opp fukt fra omgivelsene. Det kan illustrere både grad av gjenhydrering og muligheten for å konservere det gjenhydrerte læret. Som kontrollprøve skal også lær som har blitt konservert på vanlig måte fra vanntrukket tilstand undersøkes.

2.5.6 Undersøkelse av kollagenfibrenes stabilitet

Lærfibre er bygget opp av kollagenproteiner og dets stabilitet er vesentlig for lærets tilstand. Her er det valgt å bruke to metoder for å undersøke stabilitet og nedbrytning i læret, pH og krympingstemperaturanalyse.

Lær har naturlig svak sur pH og ifølge Stambolov vil nytt vegetabilskgarvet lær ha en pH på mellom 3,5 og 5,2. Da er bindingene mellom garvestoffene og proteinene mest stabile (Stambolov 1969:17). Ifølge Ganiaris vil vegetabilsk garvet lær ha et isoelektrisk punkt på pH 3,9, det vil si det punkt hvor det er balanse mellom sure og basiske aminosyrer (Ganiaris *et al.* 1982:13). Under pH 3 og opp til pH 6-7 vil læret utsettes for sur hydrolyse som kan føre til nedbrytning, og over pH 7 vil læret utsettes for basisk hydrolyse som også virker nedbrytende på læret (Botfeldt og Hovmand 2007:25). Det er derfor viktig at forsøk ikke endrer lærets pH for mye. Etter behandling bør pH ligge på mellom 3-6. (Ganiaris *et al.* 1982:12).

Læret har ligget kaldt i destillert vann over flere år og lærets pH kan beskrive tilstanden før behandling. Siden læret skal gjenhydreres med syre og base er det også interessant å se hvordan lærets pH blir påvirket av behandlingen. Det er vanskelig å måle pH direkte på læret og det gjøres derfor på vannekstrakt av læret. PH vil også avgjøres av mengde vann læret ligger i, og det er derfor satt faste standarder for forholdet lær til vann. Standard Test IUC 11 gir forholdet 1:20, men Wouters har også brukt forholdet 1:50, noe som kan gi opp til 0,4 deler høyere målinger (Thomson 2006:61). Sistnevnte forhold brukes her da det er dette forholdet undertegnede tidligere har brukt.

Hensikten med å måle krympingstemperatur er å undersøke stabiliteten til kollagenfibrene. Ifølge Larsen er denne metoden den beste for å undersøke den generelle nedbrytningsgrad i lær (Larsen *et al.* 1996:195). Når fibrene er våte og utsettes for stigende varme vil det komme til et punkt da fibrene plutselig krymper i lengden, og den aktuelle temperaturen i celsius kalles fibrenes krympingstemperatur. Krympingstemperaturen avhengere av råmateriale, garvemetode og grad av nedbrytning. Forskjellen i krympingstemperatur fra et lær var nytt og etter aldring antas å beskrive grad av kjemisk nedbrytning som resulterer i svekkelse av fysisk styrke og fleksibilitet (Thomson 2006:60). Metoden vil benyttes for å måle endringer i forskningsmaterialet etter forsøkene ved å sammenligne med resultater fra det vanntrukne ubehandlede læret. Det vil derfor gjøres analyser av det vanntrukne ubehandlede læret, det tørre læret og de gjenhydrerte prøvene etter konservering. Grunnen til at det ikke skal gjøres analyser rett etter gjenhydrering er at det anses som mer relevant å analysere de etter

konserverte for da å sammenligne med det læret som skal konserveres fra vanntrukket tilstand.

Her har den metode som er valgt for å svare på problemstillingene blitt presentert og begrunnet. De praktiske metoder skal kort beskrives i kapittel 4, og resultatene skal presenteres og diskuteres i kapittel 5. Her vil også valgt metode diskuteres i forhold til de resultater som foreligger. Nedenfor følger den teoretiske kunnskapen som danner grunnlaget for å forstå og forklare de forsøk som skal gjennomføres og vurdering av effekter.

3. Teori

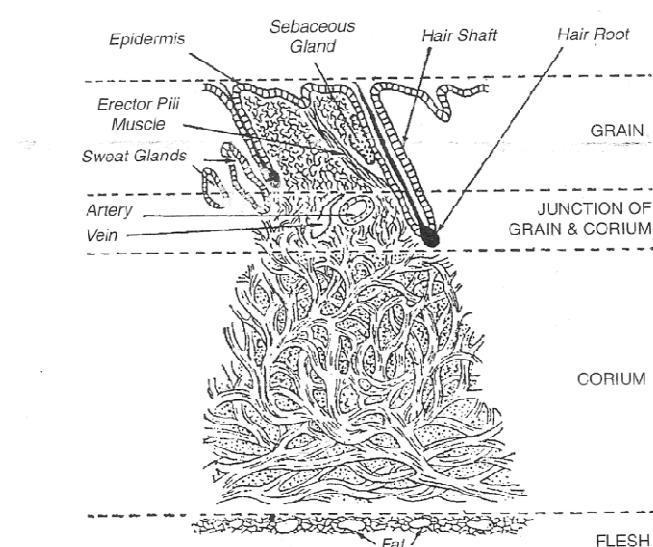
Her presenteres den teori som anses som viktig bakgrunnsinformasjon for gjennomføring og forståelse av prosjektet. Teorien brukes for å svare på problemstillingene; Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket arkeologisk lær? Og: Er det mulig å gjenhydrere lær for å behandle det som vanntrukket? Kunnskap om lærets fysiske og kjemiske struktur, garveprosesser og nedbrytningsprosesser er avgjørende for å forstå konsekvensene av tørking og mulighet for gjenhydrering av læret. Siden prosessene som påvirker det arkeologiske vanntrukne læret både før og etter deponering i jorden er ukjente for oss må materialet i hovedsak forstås ut fra generell kunnskap om kollagen og lær. Noen slutninger om påvirkningen kan trekkes basert på generell kjemi, observerte egenskaper ved utgravd lær og kunnskap om deponeringsforhold, og teori om vanntrukket arkeologisk lær og dens nedbrytning skal også presenteres. Til sist skal noen av de vanligste behandlingsmetodene diskuteres, med fokus på metodens påvirkning på materialet. For å unngå forvirring må det forklares at begrepet skinn brukes om det ubehandlede råmaterialet som gjennom garveprosessen omdannes til det mer stabile materialet lær.

3.1 Beskrivelse av skinn- og lærstruktur

Skinn og hud har i årtusener og i de fleste kulturer blitt utnyttet som materiale, og selve garveprosessen har blitt beskrevet som menneskets først fremstillingsprosess. Lær er ikke ett materiale men en gruppe relaterte materialer med mange likhetstrekk (Thomson 2006:1-3). Skillet mellom begrepene skinn og hud avhenger av størrelsen på opphavsdiret, skinn kommer fra mindre dyr som kalv, geit, sau og gris, mens hud kommer fra store dyr som okse, hest og elg (Larsen og Rahme 1999:23). Her vil begrepet skinn benyttes som en fellesbetegnelse for råmaterialet.

Skinnet har mange funksjoner på det levende dyret; det beskytter kroppen, regulerer temperatur, lagrer og avgir fett, og er et føleorgan. Undersøkelse av skinnet kan avspeile dyrets kjønn, alder, kosthold og miljø. Skinnet består av flere ulike vevstyper men i forhold til lærfremstilling er de tre lagene epidermis, dermis og hypodermis viktigst. Epidermis og hypodermis fjernes kjemisk og mekanisk før garvingen av dermis. Dermis deles igjen opp i det øverste narvlag og underliggende og tykkere fibernetttverk eller corium (Larsen og Rahme 1999:9). Corium er den tykkeste delen av dermis og består primært av kollagenfibre. Disse danner et tredimensjonalt fibernetttverk av fiberbunter i ulik tykkelse. Fra kroppen og utover

har fibrene en voksevinkel fra 0 til 90°. Narvlaget har samme tykkelse over hele kroppen mens tykkelsen av corium varierer i de ulike områder av skinnet. Strekkstyrke og elastisitet varierer etter grad av voksevinkel og tykkelse på skinnet (Larsen og Rahme 1999:10-11). Denne strukturen gir skinnmaterialer dets unike fysiske kvaliteter som fleksibilitet, relativ høy strekkstyrke, høy motstand mot rift, støtbelastning, hull og slitasje. Skinnet har lav massetetthet, gir god varmeisolering og fukttransmisjon. Det er også formbart, motstandsdyktig mot vind og vann, og har evne til å strekkes og komprimeres uten å forvrenge overflaten (Thomson 2006:1). Alle disse egenskapene gjør skinn til et ettertraktet materiale for mennesker som ofte har omdannet skinnet til lær gjennom ulike garveprosesser.



Figur 1: Oversikt over skinnstruktur (hente fra Haines 2006:20)

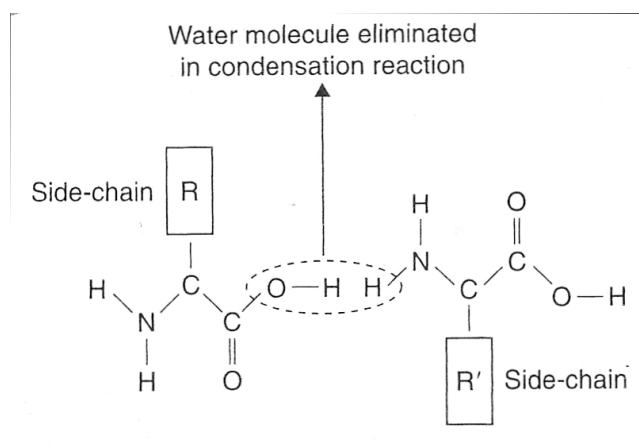
Lær kan defineres som: Et materiale produsert av huden fra et virveldyr ved prosessen eller en serie prosesser som gir et ikke-forråtnende produkt under varme og fuktige forhold. Lær beholder denne egenskapen også etter gjentatt oppfukning og tørking. Lær vil danne et relativt smidig, opak produkt. Men egenskapene avhenger av hvilket skinn som ble brukt og hvilke prosesser det har gjennomgått. Det kan derfor være mer eller mindre hardt eller mykt, fleksibelt eller fast, stivt eller smidig, tykt eller tynt, slakt eller spenstig. Lær er ikke en enkel materialegruppe men en gruppe av beslektede produkter med mange like karakteristikk og varierende egenskaper og reaksjoner til konserveringsbehandling (Thomson 2006:3).

3.2 Kollagenproteinets oppbygning

Skin og lær består som nevnt ovenfor hovedsakelig av det naturlige proteinet kollagen og her skal den kjemiske oppbygningen av kollagenproteinets presenteres. Det er rikelig litteratur om emnet og det er mulig å fordype seg mer i kjemien enn det som er gjort her, men det regnes ikke som hensiktsmessig for den videre forståelse av oppgaven.

Hovedprotein i huden er kollagen, andre proteiner i huden fjernes i garveprosessen.

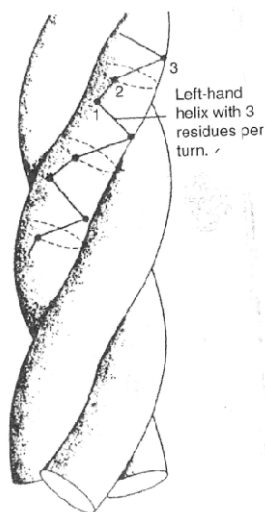
Kollagenet har den egenskap at den danner uoppløselige fibre med høy bruddstyrke. Det er disse som danner det tredimensjonale nettverket. Proteiner består av lange peptidkjeder som er sammensatt av mange aminosyrer. I naturen eksisterer det ca 20 aminosyrer. Felles for disse er at de inneholder en aminogruppe $-NH_2$, en karboksylsyregruppe $-COOH$, et hydrogenatom $-H$ og en sidekjede $-R$. Disse er plassert rundt et sentralt karbonatom $-C$. Aminosyrenes kjemiske og fysiske egenskaper bestemmes av sidegruppen $-R$. Den kan bestå av et enkelt hydrogenatom (glysin) eller en større sammensatt gruppe. Sidegruppene kan være upolare og inaktive, andre kan være aktive polare som for eksempel basiske eller sure grupper.



Figur 2: Peptidbinding (hentet fra Haines 2006:.5)

Dannelsen av peptidkjeden skjer gjennom polymerisasjonsprosess ved at karboksylsyregruppen fra en aminosyre bindes ved en peptidbinding til aminogruppen fra den neste aminosyren gjennom kovalente bindinger. I denne prosessen skjer en fraspalting av vann (se figur 2). Når over 1000 aminosyrer bindes sammen ved peptidbindinger dannes en polypeptid, som i kollagen. En polypeptidkjede har en regelmessig gjentagende struktur som kalles hovedkjeden eller ryggraden, og en variabel del bestående av sidekjedene. Type av aminosyrer, antall og plassering bestemmer polypeptidens strukturelle form, funksjon og kjemiske egenskaper. Dette er også avgjørende for type og omfang av bindinger mellom

sidekjedene innad i en polypeptidkjede eller mellom peptidkjeder. Bindingene er hydrogenbindinger, ionebindinger og kovalente bindinger (Larsen og Rahme 1999:14). Sistnevnte er de viktigste bindingene og dannes mellom aminosyrene som peptidbindinger og mellom sidegruppene i en peptidkjede og i molekylet. Hydrogenbindinger kan binde sammen grupper innen molekylet og kalles da intramolekylærebindinger eller mellom ulike molekyler og kalles da intermolekylærebindinger. Disse bindingene kan ha karakter av å være svake, middel sterke eller sterke (Bienkiewicz 1983:37-41).

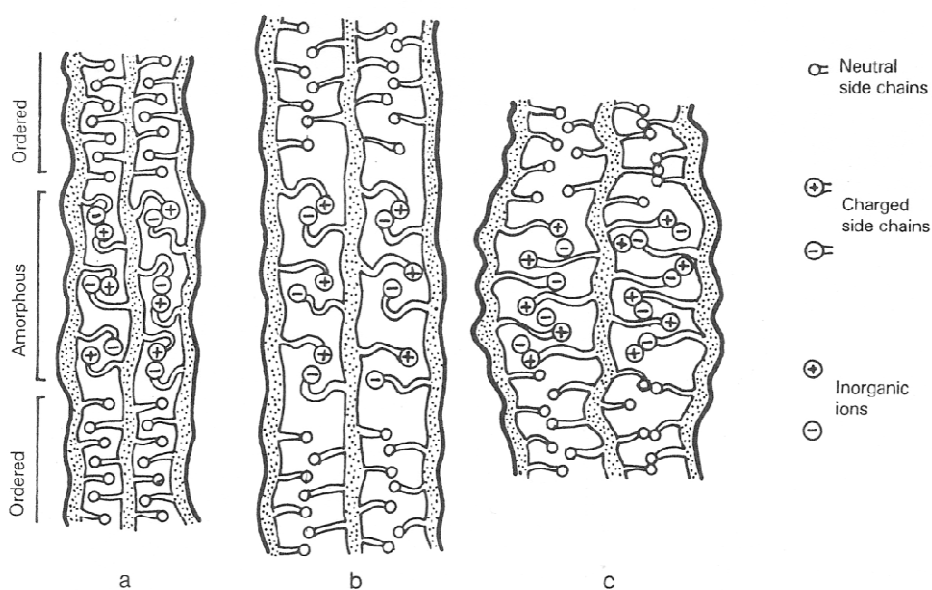


Figur 3: Kollagenmolekylet (hentet fra Haines 2006:6).

Kollagen er et protein med høy strukturell orden. Type I kollagen er den vanligste i skinn og lær og et kollagenmolekyl er en trippelheliks som består av to like α -1 og en α -2 peptidkjede, som har litt annen oppbygning. I de fleste andre kollagentyper er det tre like kjeder i molekylets trippelheliks. De tre peptidkjedene snor seg sammen i en trippelheliks som er ca. 300 nm lang og har en diameter på ca 1,5 nm. Peptidkjedene danner hver sin venstredreid spiral og har tre aminosyrer per dreining, se figur 3. I trippelheliksen danner peptidkjedene en høyrevridd spiral. De minste sidekjedene vender inn i heliksen mens de større sidegruppene vender ut fra heliksens midt. Siden to av tre aminosyrer deltar i en hydrogenbinding er trippelheliksen en rett, stiv og sterk struktur (Larsen og Rahme 1999:18). Hydrogenbindinger er elektrostatiske, og stabiliteten og styrke avhenger av avstanden mellom de aktuelle reaktive grupper. Derfor er den tette sammenpakningen av peptidkjeder avgjørende for molekylets stabilitet. Kollagenmolekylet holdes sammen av peptidkjedenes sammenkveiling og hydrogenbindinger mellom aminogrupeer og karboksylgrupper fra de tre kjedene. Mellom molekylene dannes ionebindinger mellom de polare sidekjedene. I tillegg dannes det kovalente intermolekylære bånd mellom enden av et molekyl, et kort ikke-kveilet område kalt

telopeptid, til trippelheliksen av nærliggende molekyl. Alle disse bindingene gir fibrene stabilitet og styrke (Haines 2006a:6-8).

Kollagen trippelheliksen er arrangert i vekslende amorfe og krystallinske områder. De amorfe områder består av polare, reaktive sidegrupper som er store og tar opp plass i molekylstrukturen mens de krystallinske områder med upolare, ikke-reaktive sidegrupper er små og regelmessige, se figur 4. Det er de amorfe områdene som reagerer med polare grupper fra for eksempel vann, garvestoffer og konserveringsmiddel. I de polare områdene er det sure karboksylgrupper og basiske aminogruener. Lærets isoelektriske punkt er det nøytrale punkt der de sure og basiske gruppene er i likevekt. Forandring i pH vil forstyrre denne balansen. Ved dannelsen av fibriller vil de polare områdene bindes sammen slik at det fortsatt er polare og upolare områder i fibrillen (Ganiaris *et al.* 1982:13). De upolare gruppene består av karbon- og hydrogenatomer. De polare gruppene består i tillegg av oksygen, nitrogen og svovelatomer, som hydroksylgruppe (OH), karboksylgruppe (COOH), aminogruppe (NH₂), amidogruppe (NH) eller merkaptangruppe (SH). Nevnte grupper danner tverrbindinger med tilstøtende molekyl eller garvestoffer. (Haines 1991:5). Flere molekyler danner mikrofibriller. Disse pakkes tett sammen og danner 50-100 nm tykke fibriller som igjen snor seg sammen og danner fibre med en diameter på ca 10 µm. Disse danner snodde fiberbunter og er synlige i lysmikroskop (Larsen og Rahme 1999:18). Det er disse fiberbuntene som danner fibernettverket i corium.



Figur 4: Fremstilling av a: tørr kollagen, b: våt kollagen, c: svellet kollagen (hentet fra Ganiaris et al 1982:13).

3.3 Garveprosessen

Ordet å garve kommer fra tysk og betyr ”gjøre ferdig” (Larsen og Rahme 1999:35). Garving er den prosess som omdanner hud og skinn til lær. Det er ikke én enkelt prosess med en rekke ulike prosesser som kan variere etter i hvilken kultur og tid læret ble produsert og etter hva slags produkt som skal produseres (Larsen og Rahme 1999:25). På grunn av de mange variablene nevnt blir det uhensiktsmessig å presentere de alle metodene her. I dag blir 90 % av verdens lær garvet med kromgarving hvor kromsalter anvendes, mens det resterende gjøres ved vegetabilsk garving (Covington 2006:23). Tidligere var det mest vanlig med vegetabilsk garving og det er oftest slikt garvet lær som er representert i museer i Europa. Det er trolig bare vegetabilsk garvet lær som bevares deponert i våte anaerobe miljø og siden forskningsmaterialet i denne oppgaven er vanntrukket arkeologisk lær vil det kun fokuseres på en kort presentasjon av denne garveprosessen (Cameron *et al.* 2006:248).

Garving defineres som den prosess som stanser den naturlige forråtnelsesprosessen i skinn og omdanner materialet til det stabile materialet lær. Lærets stabilitet består av dens økte evne til å motstå mikrobiologisk nedbrytning og påvirkning av fukt og varme (Covington 1997:111). Det er ifølge Hua og Haslam en konsensus om at formålet med de vegetabilske garvestoffene er å beskytte kollagenfibrenes molekyllære form. Dette oppnås ved å fylle de amorfe områdene med garvestoffer, da de krystallinske områdene antas å ikke trenge beskyttelse på grunn av den tett pakkede strukturen. Forskning tyder på at denne beskyttelsen oppnås når kollagenet har absorbert ca 50 % av egenvekt (Hua og Haslam 1992:26). Garveprosessene forandrer hudens fiberstruktur og kjemiske sammensetning. I ugarvet skinn omgis fibre av en grunns substans som hovedsakelig består av vann. Om vannet fjernes vil overflatespenningen til vannet føre kollagenfibrene sammen og når huden er helt tørr vil ikke fibre kunne skilles. Et annet av garvingens formål er å sikre fibre stive og sammenhengende for styrke, og adskilt for fleksibilitet. Ved vegetabilsk garving avstives fibre ved å omgi fibre med et beskyttende skall og utfylle rommet mellom fibre med garvestoffer (Larsen og Rahme 1999:35).

Før selve garvingen prepareres skinnet gjennom ulike førgarvingsprosesser. Om det ikke er mulig å starte disse prosesser rett etter slakting av dyret må skinnet konserveres for å hindre forråtning. Det kan gjøres ved tørking, salting, eller frysing. Sistnevnte metode er lite brukt. Om læret har vært konservert må det bløtes eller avsaltes før garving kan starte. Skinnet må uansett vaskes og skrapes for å fjerne urenheter. Skraping av skinnet fjerner bindevevshinder, fettvev og kjøttrester, og gjøres gjerne i flere omganger under både førgarvingsprosessen og

garveprosessen (Larsen og Rahme 1999:25-28). Neste trinn i prepareringen av skinnet for garving er avhåring av skinnet. I dag benyttes kun kalking i moderne garveindustri men det har blitt benyttet mange andre metoder opp gjennom tiden som kort skal nevnes her. Syrning er trolig den eldste metoden brukt, og er en bevisst bruk av forråtnelsesprosessen som løsner hår og overhud. Ved mekanisk avhåring skjæres hårene bort. Bruk av aske har vært brukt av indianere og samer, og prosessen fører til basisk sveller huden. Det samme gjør avhåring med urin. Aske kan også brukes til å koke lut som sveller skinn og løsner hår og overhud. Skolding løser skinnstrukturen slik at hårene kan skaves av. Det har også vært brukt flere metoder for å innføre sur svelling som løsner overhud og hår. Det er fem hovedmål med kalking eller avhåringprosesser som brukes eller har vært brukt. De er å løsne og fjerne hår og overhud, swelle huden så den er mottagelig for videre garvingsprosesser, åpne fiberstrukturen slik at læret blir mykere, og fjerne fett fra talgkjertler og underhud, og oppløsning av andre proteiner enn kollagenet tilstede i læret. På grunn av de sure og basiske sidegruppene i kollagenmolekylet sveller skinn i surt og basisk miljø. Hydrogenbindinger, ionebindinger og noen kovalente bindinger kan brytes i overnevnte prosesser. Grad av svelling avhenger av antall, styrke og type tverrbindinger i kollagenet (Larsen og Rahme 1999:31.) Etter kalking må læret avkalkes ved utvasking med vann og restene kan fjernes med syre, en prosess som justerer pH fra ca 12 til 8. Til slutt utføres prosessen pyring hvor enzymer fjerner gjenværende uønskede proteiner (Larsen og Rahme 1999:32).

Selve garveprosessen utføres etter fôrgarvingsprosessene. De fleste planter og plantedeler inneholder polyphenoler som virker garvende, de var trolig først brukt gjennom dekorativ fargebruk før den garvede effekt ble oppdaget. Det er gjort funn av vegetabilsk garvet lær fra 1500 f. Kr i Egypt. De tidligste former for vegetabilsk garving her i Norden var trolig basert på bark av bjørk, skjørpil, selje, gran og eik. Garvingen ble trolig utført i steinsatte fordypninger i bakken hvor de avhårede skinn ble lagt i lag med findelt bark mellomlagene. Slik hud og skinn kunne ligge i måneder eller år. Det som skjedde var at fukt fra huden løste opp de vannløselige garvestoffene i barken som kunne trenge inn og fordele seg i skinnet. Det var trolig vanskelig å styre garvingen, noe som førte til ujevnt og lite gjennomgarvet lær. Under middelalderen ble garvingen flyttet fra steinsatte fordypninger i jorden til kar og baljer. Skinnet ble garvet i svakere til sterkere garvebad for bedre kontroll over prosessen (Larsen og Rahme 1999:45). Fra slutten av 1700-tallet begynte man å garve skinn ved en metode hvor skinnet ble ført motstrøms gjennom garvebad med stigende styrke, noe som reduserte garvetiden betraktelig (Larsen og Rahme 1999:46). Normalt brukes en blanding av

forskjellige garvestoffer, og ulike kombinasjoner kan endre lærets sluttresultat.

Garveprosessen kan påvirkes og resultatet endres ved å utføre garvingen i søt eller sur garvingsløsning. Den søte gjøres i pH 5 og oppover. Da skjer det lite svelling og endring i fiberstrukturen og resultatet er et mykt lær. Den sure garvingen starter på pH 4-5 og føres til 3 eller 2,5, noe som gir økt svelling som innebærer at det kan inndrives store mengder garvestoffer. Resultatet gir et fastere lær (Larsen og Rahme 1999:49-50). Etter garving behandles læret med ulike avslutningsprosesser, avhengig av hva slags produkt som fremstilles. Læret kan farges og dekoreres, og det skal smøres og tørkes. Til slutt blir læret bløtgjort. Det er nødvendig fordi læret kan være stivt etter tørking da fukten er ujevnt fordelt i læret og noen av fibre vil være sammenklistret. Prosessen kan gjøres manuelt eller som i dag i valker som fordeler fukt og smøremiddel jevnt i læret (Larsen og Rahme 1999:66).

Mange planter inneholder polyphenoler som er garvestoffene brukt til garving. For at stoffene skal ha noen effekt må de ha en molekylærmasse på mellom 500-3000. Egenskapene de vegetabiliske garvestoffer tilfører læret er like diverse som de mange kildene de kommer fra. Garvestoffene klassifiseres i to grupper; hydrolyserbare garvestoffer med underkategorier gallotanniner og ellagtanniner, og kondenserte garvestoffer (Covington 2006:23). De hydrolyserbare garvestoffene har en tendens til å brytes ned ved hydrolyse, som avsetter esterifiserte syrer i fiberstrukturen til læret. De kondenserte garvestoffene undergår ikke hydrolyse men kan heller avsette en utfelling av stoffer som kalles phlobaphener eller tannin reds (Covington 2006:24-25). De vegetabiliske garvestoffer reagerer med kollagen primært gjennom hydrogenbindinger ved kollagenets peptidbindinger men polyphenoler kan også festes til amino- og karboksylsyregrupper på sidekjedene. Kondenserte garvestoffer kan danne ekstra forbindelser, trolig kovalent bindinger mellom kollagenet og et aromatisk karbonatomer fra garvestoffmolekyler. som fører til økt hydrotermisk stabilitet, et begrep som diskuteres nedenfor (Covington 2006:26). Vegetabilisk garving fyller ut mellomrommet mellom kollagenfibre, og mengde garvestoffer kan utgjøre 50 % av lærets vekt. Garvestoffene bindes til kollagenet gjennom tre ulike reaksjoner: Løst bundet, fastere bundet og sterkt bundet. De løse bunte garvestoffene bindes trolig ved hydrogenbindinger mellom hydroksidgruppene fra garvestoffene og karbonyl eller amidgruppene fra kollagenets hovedkjede. Disse er frie og vannløselige. Neste gruppe er fast bundet men vannløslig. Her er det trolig hydrogenbindinger og ionebindinger mellom garvestoffenes syregrupper og kollagenmolekylets sidekjedener. Den siste gruppen er de stoffene som er fast bundet og binders

trolig gjennom kovalente bindinger (Larsen og Rahme 1999:50). Garvestoffer bindes også ved hydrofobiske reaksjoner. Hydrofobe områder i garvestoffet og kollagenet trekkes mot hverandre med Van der Waals krefter, som er svake bindinger, og frastøter vannmolekyler, noe som gir en stabil struktur (Bickley 1991:21).

Garveprosessen øker som nevnt motstanden mot nedbrytning av fukt og varme, som kalles den hydrotermiske stabilitet. Denne stabiliteten er ulik for lær garvet med forskjellige garvemethoder og illustreres ved de forskjellige temperaturer der kollagenfibrene krymper når de er våte. Årsaken er antagelig brytning av stabiliserende hydrogenbindinger. Tidligere regnet man med at garvingens effekt på den hydrotermiske stabilitet kom av nye tverrbindinger innen kollagenets trippelheliks, men ifølge Covington (2001a) er det nå foreslått at stabiliseringen baseres på omdanning av strukturen rundt trippelheliksen i et system som omtales som den overmolekylære struktur (Covington 2006:23). I ugarvet kollagen er denne matrisen av overmolekylær struktur bundet i vann, ifølge Berman *et al.* (Covington 2006:23). Mens når kollagen er garvet danner garvestoffene og kollagenet en større og mer komplisert matrise, og teorien kan forklares ved at i en større strukturell enhet foregår den kinetiske energi saktere og fører derfor til høyere hydrotermisk stabilitet. Hvordan disse strukturelle enhetene fungerer er fortsatt uklart (Covington 2006:23). Dette bygger på kunnskapen om at energien som må til for å bryte hydrogenbindingene i kollagenet er like høy, uavhengig av garvemethode, selv om fibrene krymper til ulike temperaturer, og det derfor må være den overmolekylære strukturs størrelse og kompleksitet som hever den hydrotermiske stabilitet og avgjør krympningstemperaturen (Thomson 2006a:3). Det er garvestoffenes evne til å passe inn i eller fortrenge vannstrukturen og binde matrisen til kollagenet gjennom kovalente bindinger som påvirker størrelsen av endring i krympningstemperaturen gjennom garving (Covington 2006:23). Den totale effekt av hydrolytisk og oksiderende nedbrytning reflekteres i krympingstemperaturen (Florian 2006:52).

3.4 Vanntrukket arkeologisk lær

Her skal begrepet vanntrukket arkeologisk lær defineres og forklares. Forskjellen på slikt lær og historisk lær er alder og funnforholdet, som vil ha en kraftig innvirkning på materialet. Derfor skal også de bevarende forhold og nedbrytningsårsaker diskuteres.

Med vanntrukket arkeologisk lær menes lær som har ligget i et anaerobt vått klima som resultater i at hele lær strukturen er mettet med vann (Melea and Watkinson:1999:249). Lær kan bevares over lang tid i unike miljøer som har hindret eller sinket nedbrytningsprosessene. Dette diskuteres videre nedenfor. Det er mange faktorer som påvirker det utgravde lærets tilstand, som lærets opprinnelige kvaliteter, garving, bruk før deponering og deponeringsforhold (Cameron *et al.* 2006:245). Selve utgravningen vil også endre det stabiliserende miljø rundt gjenstanden, hvor spesielt fuktendringen kan ha en avgjørende effekt for læret (Thomson 1997:125). I tillegg kommer de videre påvirkningen av nedbrytningsmekanismer som vil foregå etter utgravning. Nedbrytningsmekanismer diskuteres under 3.5. I tillegg til fysiske skader er slikt lær ofte delaminert i to adskilte lag. Fenomenet har blitt forklart med dårlig gjennomgarving men stammer trolig fra ulikhet mellom to lag i fibernettverket, hvor midten blir et svakt punkt påvirkelig av nedbrytningsmekanismer. Før behandling er lær ofte mørkt, på grunn av vannet, jordpartikler, uorganiske partikler og salter. Garvestoffer, sulfider, og jern som danner komplekser med garvestoffer kan flekke og formørke lær (Ganiaris *et al.* 1982:13). I vanntrukket miljø er det trolig alltid vegetabilskgarvet lær som bevares, lær garvet med andre metoder vil nedbryte i slike omgivelser på grunn av utvasking av garvestoffer (Botfeldt og Hovmand 2007:25, Volken 2001:38). Dette medfører at arkeologisk lærsamlinger i Europa består hovedsakelig av vegetabilsgarvet lær (Cameron *et al.* 2006:244).

3.5 Nedbrytningsprosesser

For å forstå hvordan en vanntrukket tilstand påvirker læret og dermed hvilke egenskaper som er karakteristisk for vanntrukket lær er det vesentlig med kunnskap om de viktigste nedbrytningsmekanismer som kan påvirke materialet. Det er nedbrytningsmekanismer avgjørende for vegetabilskgarvet lær som skal diskuteres siden det antas at det aktuelle forskningsmaterialet er garvet med denne metoden.

I vår tempererte klimasone kan de vanlige nedbrytningsprosesser som virker på lær deponert i jorden deles i fire årsaker. Den fysiske, som innebærer frostsprengning og forstyrrelser fra planterøtter. Kjemiske nedbrytning som deles i oksidasjon og hydrolyse. Biologisk nedbrytning som innebærer forstyrrelser fra insekter og dyr, og mikrobiologisk nedbrytning ved sopp og bakterier. I aerobe forhold vil alt organisk materiale nedbrytes før eller siden gjennom overnevnte prosesser (Jørgensen 1991:8-29). Det som gjør at organiske materialer bevares i anaerobt miljø er blant annet fordi biologiske nedbrytningsmekanismer hindres da de trenger oksygen for å overleve (Thomson 1997:124), fraværet av lys som er en vesentlig katalysator for kjemisk nedbrytning, mye vann som sinker kjemiske reaksjoner og lite klimatiske svingninger i deponeringsmiljøet (Florian 2006:36). I tillegg er pH verdien til funnforhold avgjørende for kollagenets stabilitet. De bevarende anaerobe forhold har pH verdier på mellom 3,5-6, og vanntrukket lær blir funnet i myrlag, vanntrukne bylag og podsolsområder (Jørgensen 1991:8-17), i tillegg til marin funnkontekst. I sistnevnte er pH noe høyere, rundt 8 (Botfeldt og Hovmand 2007:25). I realiteten virker ofte nedbrytningsprosessene inn på hverandre og foregår samtidig. Omgivelsene og materiale er avgjørende for hvilke nedbrytningsmekanismer som dominerer. Lær er ofte mindre følsomt for mikrobiologisk nedbrytning, enten fordi garvestoffene fungerer som giftstoff eller har modifisert kollagenet så mikroorganismers fordøyelsesenzymmer ikke kan nedbryte det. For vegetabilsk garvet lær er det største problemet den kjemiske nedbrytning. Denne nedbrytningsformen forårsakes av to konkurrerende og interaktive mekanismer, den hydrolytiske og oksiderende. Den hydrolytisk skyldes hovedsakelig sur luftforurensning og involverer svoveldioksid og nitrogenoksid, mens den oksiderende fremmes av varme, lys og oksiderende forurensning. (Larsen og Rahme 1999:69-71). Med sistnevnte menes radikaler fra lys, oksygen og oljer, og autooksidasjon innen den endrede interne kjemiske struktur. I tillegg til kollagen vil også garvestoffer brytes ned under oksiderende og hydrolytisk nedbrytning, og nedbrytningsproduktene kan igjen fremme videre nedbrytning av kollagenet (Florian 2006:37). Hvilken av de to nedbrytningsformene som dominerer avhenger av oppvaringsforhold og garvestofftypen, men den hydrolytiske er den mest aggressive. (Larsen og Rahme 1999:71). Fysisk resulterer den kjemiske nedbrytningen i en oppløsning av fibernettverket som vises ved en økende grad av pulverisering av tørt lær (Larsen og Rahme 1999:74).

Lite systematisk undersøkelse gjort på arkeologisk lærs tilstand, men det er oftest stor variasjon i nedbrytningsgrad. Krympingstemperaturene er ofte veldig høye, trolig på grunn av

den garvende effekt fra jernkomplekset, dette understøttes av undersøkelser som viser at krympingstemperaturen faller ved utvasking av jernforbindelsene i læret. Siden læret ligger under jorden, anaerobe forhold, er det sannsynlig at oksiderende nedbrytning som har påvirket læret har skjedd under bruk av læret, over jorden i aerobe forhold. I tillegg vil den oksiderende nedbrytningen trolig fortsette etter utgravning (Larsen og Rahme 1999:76). Avgarving vil trolig skje om det er tilstrekkelig med vann tilstede og prosessen får foregå over lang nok tid. Løseligheten til garvestoffene kan øke ved tilstedeværelsen av noen salter som danne løselige komplekser med garvestoffer, som dermed vaskes fortere ut (Bickley 1991:23). Ifølge Lollar vil utvasking av garvestoffene øke når pH er utenfor verdiene 3-6 (Stambolov 1969:37), og ifølge Huisman utvaskes mer garvestoffer i basisk hydrolyse (English Heritage 2010:13). Utvasking av garvestoffer kan etterlate et åpent fibernettnettverk som er mer utsatt for biologisk og kjemiske nedbrytningsmekanismer (Ganiaris *et al.* 1982:13). Mineraler kan skade fiberstrukturen gjennom oksidasjon av mineralene etter utgravning, disse endrer da form og størrelse (Hovmand og Jones 2001:27-28). Det har vist seg at hydrotermisk stabilitet er et godt mål for lærets styrke og grad av nedbrytning (Larsen og Rahme 1999:69), men i arkeologisk lær kan spesielt jern være med på å heve denne og føre til tolkningsproblemer (Hovmand og Jones 2001:29; Wallace 1996:145-151).

Vegetabils garvet lær bevares best i pH mellom 3,5 og 5,2 fordi da vil bindingene mellom kollagenet og garvestoffene være mest stabilt (Botfeldt og Hovmand 2007:25-26). Kollagen henter sin styrke fra den krystallinske strukturen av molekylet, som gir stabilitet og hindrer skadelige kjemikalier tilgang, tap av denne krystallstrukturen fører til en sårbarhet for kjemiske nedbrytningsmekanismer. Det er brudd på bindingene i molekylet som fører til denaturering og tilslutt oppløsning av kollagenet. Energien som må til for å bryte båndene kommer fra den elektriske ladningen fra ioner, som hydroniumionet fra vann i sur hydrolyse, eller fra lys, oksiderende reaksjoner og varme (Florian 2006:43).

Hydrolyse foregår i vann og kan forklares med at i flytende vann er det noen få molekyler som danner positive hydroniumioner (H_3O^+) og negative hydroksidioner (OH^-).

Hydroniumionet bryter hydrogenbindinger og ionebindinger, denne prosessen kalles hydrolyse. Når en syre er involvert i hydrolysen, som HCl i vann, kalles det en sur hydrolyse. Syren vil da løses i kloridionet Cl^- og hydrogenioner H^+ som reagerer med vannmolekyler H_2O og danner hydroniumioner. Svoveldioksid fra luftforurensing fører til sur hydrolyse av lær ved dannelsen av svovelsyre gjennom oksidasjon (Florian 2006:38). Hydroniumioner i vannet kan bryte bånd innen polymerstrukturen som fører til tap av strukturell integritet. Til

slutt fører dette til nedbrytning av proteinet til gelatin. Varmer, fukt og lav pH øker farten på denne reaksjonen. Hydrolyse kan foregå under sure, basiske eller nøytrale tilstander, men sur hydrolyse er vanligst (Florian 2006:38). Når molekylet er i svellet på grunn av sur eller basisk tilstand vil hydrogenbindingene ifølge Haines svekkes på grunn av økt avstand, og det trengs mindre energi for å bryte båndene. Dette fører til lavere krympingstemperatur (Wallace 1996:145). Ved pH under 3 vil kollagenet hydrolysere som fører til en løsere fiberstruktur og økt fuktopptak i fibre (Stambolov 1969:37). Vegetabiliske garvestoffer absorberer svoveldioksid, og spesielt de kondenserte kan oppta store mengder. De hydrolyserbare garvestoffene har ikke samme evne til opptak, men ved sur hydrolyse kan også disse garvestoffene angripes (Larsen og Rahme 1999:71). Hydrolyse fører til brudd i peptidbindinger og dannelsen av mindre polymerer eller frigjøring av aminosyrer (Florian 2006:43).

Oksiderende nedbrytning medfører kløyving av peptidenes hovedkjede og sidekjer. Den foregår på organisk materiale ved tilstedeværelse av oksygen, lys, varme, eller reaktive stoffer som ozon tilstede. Den virker også som et resultat av autooksidasjon hvor det dannes frie radikaler ved at lys eller varme bryter kovalente bindinger i proteinet, garvestoffene eller fettsyrer, for eksempel fra smøring av lær i lærproduksjon. Ved autooksidasjon er det snakk om en kjedereaksjon, hvor reaksjonen kan danne nye radikaler. Spesielt de kondenserte garvestoffene er følsomme for oksidasjon. Det er også mulig at oksidasjon innfører nye kovalente bindinger mellom garvestoffene og kollagenet. Oksidasjon fører til en endring av ladningen til de sure aminosyrene, som forstyrrer og forskyver det isoelektriske punkt mot det sure området, og fører til svekkelse av kollagenets stabilitet. B/A verdien (summen av basiske aminosyrer dividert på summen av sure aminosyrer) har vist seg å være en god målestokk for oksidasjonsgraden for kollagen siden denne endrer balansen mellom de basiske og sure aminosyrene. Dette er ikke tilfellet ved hydrolytisk nedbrytning. Det er også vist sammenheng mellom B/A verdi endring og senkning av krympingstemperatur. Trolig er de vegetabiliske garvestoffene aktive i forhold til den oksiderende nedbrytningen av kollagen (Larsen og Rahme 1999:71-73).

Metallsalter som brukes i lærframstilling kan fungere som katalysator for oksiderende nedbrytningsreaksjoner, men metallenes rolle er komplisert. Magnesium og jern kan øke reaksjonshastigheten til fotolyse (Florian 2006:40). Jernoksid (Fe_2O_3) kan ned til 0.1 % være skadelig for lær. Forbindelsen oksiderer svoveldioksid til svovelsyre, og de reagerer med garvestoffene til forbindelser som er løselige i sure forhold, noe som fører til avgarving av

læret. Presset som dannes fra hydrolytisk svelling av jernoksid fremmer nedbrytning i fibernettverket (Stambolov 1969:46). Læret inneholder også organiske og mineralske syrer, salter og svovelforbindelser. Sistnevnte kan stamme fra flere prosesser, som førgarvingsprosessene. Flere syrer har blitt brukt i garveprosessen, og ifølge Okell kan både saltsyre og svovelsyre vært benyttet. Hvor mye av disse syrene som forblir i læret etter endt fremstilling er ukjent (Florian 2006:50-52).

3.6 Konservering av vanntrukket arkeologisk lær

Innen konservering av arkeologisk lær er målsettingen å benytte metoder som beskytter gjenstandenes integritet for å bevare den vitenskapelige verdien (Cameron *et al.* 2006:244). Hensikten med konservering av vanntrukket arkeologisk lær er å stabilisere gjenstanden ved å fjerne overskuddsvann mens størrelse og form beholdes, fortrinnsvis med minst mulig inngripende metoder. Videre er det ønskelig å tilføre eller beholde materialets fysiske styrke, fleksibilitet og toleranse for klima svingninger, slik at gjenstanden kan håndteres, undersøkes og oppevares i normale lagrings- og utstillingsforhold (Cameron *et al.* 2006:248). I følge Suenson-Taylor og Sully er det uheldig å forsøke og tilbakeføre vanntrukkede lærgjenstander til antatt tilstand som før deponering, men det er viktig å vedlikeholde de fysiske egenskaper fra det våte materialet i den behandlede gjenstand (Suenson-Taylor og Sully 1996:157). Om vanntrukket lær tørker uten behandling vil det krympe, bli stivt og hardt. Effekten kan være vanskelig å reversere (Cameron *et al.* 2006:248; Peacock 2001:13). Ganiaris *et al.* Beskriver effekten av tørkeprosessen med at flere polare grupper er tilgjengelig for å danne tverrbindinger når læret er nedbrutt. Garvestoffene bindes til polare områder i kollagenet med ulik styrke, og både garvestoffene bundet med løse og fastere bindinger kan vaskes ut. Det etterlater en åpen nettverkstruktur som er mer utsatt for biologisk og kjemisk nedbrytning, i tillegg til skadene fra fysisk nedbrytning gjennom jordpartikler. Vannets overflatespenning fører de polare gruppene, som har holdt garvestoffer og vann i strukturen, sammen og tverrbindinger fører til krymping og stivhet i lærstrukturen (Ganiaris *et al.* 1982:13-14). Se videre om nedbrytningsprosesser og effekten av tørking nedenfor.

Oppvaring før konservering er best i en lukket, tett beholder med litt vann plassert kaldt og mørkt (Cameron *et al.* 2006:246). Det ser ut til at det er delte meninger om bruk av pesticider ved lagring, og flere mener at kald oppvaring er å foretrekke (Botfeldt og Hovmand 2007:26, Montembault 2001:47, Peacock 2001:21). Før vanntrukket arkeologiske lær behandles må det

grundig dokumenteres, og siden læret mest sannsynlig vil krympe noe etter behandling skal form og størrelse dokumenteres før og etter behandling (Cronyn 1990:273). Siden vantrukket lær ikke skal tørke før behandling, og vått lær kan være vanskelig å fotografere er det utarbeidet egne standarder for tegning av slikt lær (se Goubitz 1983). Rensing av lær for å fjerne jordpartikler og annet materiale gjøres før eller samtidig med dokumentering. Det innebærer oftest forsiktig vasking med vann og børste (Botfeldt og Hovmand 2007:27; Cameron *et al.* 2006:246).

Behandling med kompleksdannere som for eksempel EDTA (ethylene diamine tetra-acetic acid) for å rense læret er omdiskutert. Teorien bak EDTA er at den danner vannløselige komplekser med metallioner i både løselige og uløselige salter, og slik renser læret for metallkontaminering. Det brukes ofte et dinatriumsalt av EDTA (Na_2EDTA) siden den har en passende pH på 5,5 (Hovmand and Jones 2001:27-28). Mineralers rolle i læret er komplisert, og ifølge Stambolov (1969) fungerer jern som en katalysator for hydrolyse av kollagenet ved å oksidere svovel dioksid (SO_2) til svovelsyre (H_2SO_4) i aerobe forhold (Florian 2006:40). I tillegg vil jern være med på å gjøre læret sort, stivt og lite fleksibelt. Av disse årsaker virker det fornuftig å rense bort jernioner med EDTA. Ulempene med å bruke EDTA er flere, først og fremst er det usikkert hvordan kjemikaliene påvirker læret og garvestoffer, nå og på lang sikt. Det er en økt bevissthet på at bruken av kjemikaler kan vanskeliggjøre fremtidige analyser, og bør derfor benyttes med forsiktighet. Antagelig vil prosessen avgjarve læret da jernet er bundet til garvestoffene og det er mulig at i et svært nedbrutt lær er det mineralsaltene som holder lærstrukturen sammen, og bruken av EDTA vil føre til tap av materialet. Videre senkes krympingstemperaturen etter behandling med EDTA. (Hovmand og Jones 2001:28). Det er kjent at jern har en garvende effekt på kollagen (Larsen og Vest 1991:14). Undersøkelser viser at det fortsatt var mye jern igjen i læret etter rensing med EDTA og metoden vil dermed ikke hindre nedbrytning forårsaket av mineraler i læret (Hovmand og Jones 2001:34-35).

Tidligere metoder er ofte dårlig dokumentert og det er kan derfor være usikkert hvilke materialer som har vært brukt og i hvilke forhold. Det var vanlig å gradvis erstatte vannet i lær med løsemidler og diverse oljer. På 1970 tallet ble for eksempel dehydrering i aceton etterfulgt av impregnering, og i noen tilfeller påsmøring, med en mykgjørende dressing. Bruk av slik dressing stammet fra konservering av historisk og etnografisk lær. Et annen lignende metode var tørking med løsemiddel etterfulgt av impregnering med Bavon ASAK/ABP, som var et kommersielt produkt utviklet av lærindustrien. Det ble etter hvert ønskelig å finne nye

metoder for konservering av vanntrukket på grunn av helsefaren ved bruk av løsemidler, høye kostnader og for å kunne konservere større mengder lær ad gangen (Cameron *et al.* 2006:247-248). Frysetørkingsmetoden fikk sitt gjennombrudd i konservering på 1970-tallet (Andersen 1993:8-9)

I dag er det vanligst å behandle vanntrukket arkeologisk lær med et vannløslig impregneringsmiddel som PEG (polyetylenglykol) 400 eller glyserol, etterfulgt av frysetørking. Impregneringsmiddelet som benyttes gir fleksibilitet, sammenheng til fiberstrukturen og dimensjonal stabilitet gjennom tørkeprosessen. Det gir også beskyttelse mot skader som kan oppstå i frysefasen fra iskrystalldannelse og ekspansjon. Etter tørkeprosessen fungerer midlet som smøremiddel og fuktregulerer. I frysetørkingsprosessen sublimerer iskrystallene ved tilførsel av vakuum og fjerner derfor risiko for skader fra tørkeprosessen gjennom vannets overflatespenning og kapillærkrefter (Cameron *et al.* 2006:248). Botfeldt og Hovmand rapporterte i 2007 om tre vanlige metoder brukt i Danmark; impregnering med PEG 400 etterfulgt av frysetørking, impregnering med PEG 2000 etterfulgt av frysetørking og dehydrering med aceton etterfulgt av impregnering med Bavon ASAK ABP. Forfatterne mente alle metodene ga gode resultater men var til forskjellig bruk. PEG 2000 skal brukes til svært nedbrutt lær uten evne til å bære egen struktur og vil gi et stabilt men ufleksibelt lær. Forskjellen på de to andre metoden var, foruten at PEG 400 er vannløselig og Bavon ASAK ABP ikke er det, er at ved løsemiddel tørking skapes mye avfall og frysetørkingsmaskin er dyrt å kjøpe inn. I tillegg kommer ulempene ved løsemiddel nevnt ovenfor. Bavon ASAK ABP bindes kjemisk til de polare gruppene i kollagenet og er derfor ikke reversibel (Botfeldt og Hovmand 2007:28). Det er i teorien mulig å fjerne PEG fra læret igjen men Andersen mener det ikke fungerer i praksis da en slik behandling ville virke ødeleggende for organiske materialer (Andersen 1993:224). På Vitenskapsmuseet i Tromsø har de, etter en komparativ undersøkelse med ulike impregneringsmidler, kommet frem til en standardmetode med impregnering av 7,5 % PEG 400 og 7,5 % glyserol i vann, etterfulgt av frysetørket (Peacock 2001:21). Montembault rapporterer om en metode brukt i Frankrike med en 33 % PEG 400 impregnering etterfulgt av frysetørket (Montembault 2001:47), på Museum of London har de brukt impregnering med glyserol etterfulgt av frysetørking i over 20 år med gode resultater (Suenson-Taylor 2001:1). Det virker som institusjoner velger en konserveringsmetode for det aktuelle materialet og er trofaste mot den. Nye undersøkelser av gjenstander som ble konservert med Bavon ASAK ABP og PEG 400, som beskrevet ovenfor, på 1970- og 1980-tallet viser at gjenstandene fortsatt er i relativ god stand. Den samme

konklusjonen ble trukket etter en lignende undersøkelse på Bavon ASAK ABP behandlede gjenstander fra York Archaeological Trust Cameron *et al.* 2006:251).

3.7 Forholdet mellom vann og kollagen

Her skal forholdet mellom vann og kollagen/lær undersøkes og teorien som skal svare på problemstillingen; Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket arkeologisk lær? skal presenteres. Forholdet mellom lær og vann er vesentlig i forhold til bevaring av lær. For lite vann i lærstrukturen kan gi et sprøtt og hardt materiale og for mye vann kan føre til hydrolyse og gi gode vekst vilkår for mikrobiologiske organismer. Lær er et hydrofilt materiale vil oppta og avgi fukt etter svingninger i den relative luftfuktigheten, og søker likevekt med denne (Florian 2002:43). Ifølge Thomson vil et nytt garvet lær ha et fuktinnhold på ca 14 % mens et nedbrutt lær kan inneholde ned mot 10 % fukt i 65 % relativ luftfuktighet forhold (Thomson 2006:64). Ifølge Bienkiewicz er det gjort svært lite forskning på forholdet mellom kollagen og vann som har tatt i betraktning garvestoffenes påvirkning på systemet, fordi det er veldig komplisert og vanskelig å forklare (Bienkiewicz 1983:111).

Fuktinnhold i vått lær kan deles inn i tre kategorier; bundet vann, fritt vann og kondensert vann. Sistnevnte kan kalles overskuddsvann på norsk. Bundet vann er bundet til kollagenmolekylet med sterke kovalente bindinger. Det kan ikke fungere som løsemiddel og kan ikke fryse. Fritt vann befinner seg i kapillærer mindre enn 30 µm i diameter og er bundet til kollagenmolekylet hydrofile grupper og til annet vann med svake hydrogenbindinger. Slikt vann har heller ikke løsende egenskaper og fryser sjeldent. Dette vannet vil opptas og avgis av strukturen etter den relative luftfuktigheten i omgivelsene, og dette er årsaken til dimensjonale endringer i lærstrukturen. Overskuddsvannet er fritt vann i kapillærer større enn 30 µm, det fungerer som løsemiddel, kan fryses og fjernes enkelt ved tørking (Florian 2002:45). Slikt vann er tilstede i fiberstrukturen når lær er vått. Mengde bundet og fritt vann i lærstrukturen avhenger av den relative luftfuktighet ved en gitt temperatur, og ved redusert luftfuktighet vil det noe av det frie vannet bundet med hydrogenbindinger forsvinne lettere enn det som er bundet til de hydrofile gruppene. Det bunte vannet er en del av kollagenstrukturen, med to vannmolekyler per trippeptid. Det veier ca. 0,07g per gram tørr kollagen mens det frie vannet er mellom 0,07 og 0,25g per tørr kollagen. Dette finnes mellom molekylerne og gir bevegelse i strukturen. Om det frie vannet mistes vil molekylerne føres tettere sammen, noe som kan føre til irreversibel reaksjoner. Dette kan skje ved lav relativ luftfuktighet, og det kan

være en reaksjon på aldring av kollagenet. I tørt materiale avtar evnen til å oppta og avgi fukt fra omgivelsen i en sirkulær reaksjon kalt hysteres, noe som reflekterer den avtagende reaksjonsevnen til de hydrofile grupper i kollagenet. De grupper som deltar i hydrogenbindinger vil med tid bindes til hverandre i strukturen og dermed mister reaksjonsevnen i forhold til vann. I tillegg vil oksiderende nedbrytning ved aldring av kollagen introdusere flere tverrbindinger som gjør læret stiver og mindre mottagelig for fukt (Horie 1992:37-38). Ifølge Florian vil tap av det frie vannet føre til stivhet som er reversibel om ikke evnen til opptak er ødelagt (Florian 2006:41). Med det menes trolig at det ikke er bundet tett sammen av hydrogenbindinger som blir sterke ved avtagende avstand. Det bunte vannet vil være stabilt inntil 10 % relativ luftfuktighet og krever energi i form av varme for å fjerne (Florian 2002:46), men ifølge Bienkiewicz kan selv lengre perioder med tørking av kollagen i ovn ikke klare å fjerne alt det bunte vannet. Dubinska har vist at alt vann kan fjernes i en strøm av flytende nitrogen (Bienkiewicz 1983:113).

Det som skjer når et vått skinn lufttørker ukontrollert er at vann fordamper fra porer og kapillærer i skinnstrukturen, og porene vil endre form og forminskes. Siden kollagen er et mykt materiale vil det være bevegelig i prosessen der det enormt presset på pore/kapillærveggene ved fordampning vil presse veggene sammen til den grad at porene lukkes og fibre festes sammen. Det er de aktive polare områdene som tidligere bandt vannet som da bindes sammen (Bienkiewicz 1983:197-198).

For å oppsummere teorien i forhold til hvordan ukontrollert tørking kan påvirke vanntrukket arkeologisk lær kan det beskrives som en todelt prosess hvor den først er den innledende tørkingen hvor overskuddsvannet og trolig en del av det frie vannet vil forsvinne. En lærgjenstand som har ligget deponert i vanntrukket miljø vil være nedbrutt, spesielt ved hydrolyse, og noe av garvestoffene vil være utvasket. Når deler av det frie vannet forsvinner vil polare områder bindes sammen av hydrogenbindinger og innføre stivhet i strukturen. Deretter vil hysteres og oksiderende nedbrytning påvirke læret videre og gjøre det mindre mottagelig for opptak av fukt og mer utsatt for stresspåvirkning.

3.8 Svelling av kollagen

Her skal det diskuteres teorien bak en mulig metode for å svelle tørt lær til vanntrukket tilstand som skal legges til grunn for forsøkene som skal svar på problemstillingen: Er det mulig å gjenhydrere tørt lær for å behandle det som vanntrukket? Effekten av svelling har

vært anvendt i flere deler av garveprosessen, som i avhåningsprosessen, fjerning av uønskede elementer før garving, åpne skinnet for å inndrive mer virkestoff og for å mykgjøre læret. Prosessene påvirker også vanntrukket lær deponert i jord og i marine miljøer. Bienkiewicz diskuterer faktorer som kan få tørt skinn til å svulle som en del av oppfuktingsprosessen før garving og som gjør det enklere å innføre videre garvestoffer i skinnet. Kollagen er ikke løselig i vann men det sveller. Når tørt kollagen plasseres i en vannig løsning vil sistnevnte festes på kollagenet som sveller til det er likevekt mellom systemene. Tverrbindinger i kollagenet vil til en viss grad hindre denne prosessen og grad av svelling vil avhenge av mengde tverrbindinger. Løsningen vil kunne trenge inn i porer inni, og mellom fibriller og fordelingen vil være ujevn. Det er to prosessers som fremmer svelling i kollagenstrukturen og de er osmotisk og lyotropisk svelling, som begge skal beskrives her (Bienkiewicz 1983:228). Teori om svelling av kollagen er komplisert da tørr kollagen kan beskrives som en strengt ordnet polymer som indikerer en krystallinsk oppbygning og ingen teori om svelling av krystallinske polymerer eksisterer. Teorier om svelling av amorfe polymerer finnes men er mer korrekt anvendt på polymerer som gelatin. Når det i tillegg er andre stoffer enn vann og kollagen med i prosessen, som ved garveprosessen, må man basere resultater på erfaringer for å forstå prosessen. I praksis vil både osmotisk og lyotropisk svelling foregå samtidig, bare i ulik grad (Bienkiewicz 1983:230). Det er pH verdien, og mengde og type elektrolytter som avgjør grad og type svelling (Florian 1987:41).

Osmotisk svelling, også kalt Donnan svelling, er en effekt av høy konsentrasjon av bundet ioner inne i kollagenstrukturen. Det skjer når kollagenet er i en løsning med lav konsentrasjon av ioner og pH er utenfor kollagenets isoelektriske punkt. Den største svellende effekten oppnås ved pH på 2 og 12. Mellom pH 4 og 8 skjer det lite i forhold til svelling (Bienkiewicz 1983:229). Prosessen gir en gjennomskinnelig skinn hvor fibrene er glassaktige og presset sammen da de har svellet i bredde og krympet i lengde. Om ikke ekstrem svelling har skjedd er prosessen reversibel (Florian 1987:41) Reversering av effekten gjøres ved belastning på fibrene, forandring i pH eller ved å øke konsentrasjonen av ioner ved salter (Bienkiewicz 1983:229)

Lyotropisk svelling skjer i løsninger med salter, enten ved høy konsentrasjon av salter (over 0,5 Molar) ved de fleste pH-verdier eller ved lavere saltkonsentrasjon og i nærmest nøytral pH. Svellingen fører til mindre sammenheng i strukturen og totalt mindre svelling enn ved osmotisk svelling. Fibrene endrer ikke utseende og effekten er ikke totalt reversibel i følge Bienkiewicz (Bienkiewicz 1983:229-235). Svellingen endrer ikke skinnets utseende men fører

til en løsere fiberstruktur. Fibrene sveller i bredden men ikke i lengden og ekstrem svelling kan nedbryte fibre til fibriller. I følge Cifferi er effekten av lyotropisk svelling fullt reversibel mens Gustavson mener effekten bare er delvis reversibel ved fjerning av saltene (Florian 1987:42).

Teorien bak svelleprosessene skal brukes til å utføre forsøk på lufttørket, tidligere vanntrukket lær, og det er først og fremst den osmotiske svellingen som skal utprøves. Løsningen som skal swelle læret skal ha lav konsentrasjon av ioner, eller lav ionestyrke, og pH rundt de verdiene der kollagen sveller mest, pH 2 og 12. Det gjøres ved å bruke den sterke syren saltsyre, HCl, og den sterke basen Natriumhydroksid, NaOH. Siden de er sterke vil de protolysere fullstendig og danne ioner, og konsentrasjonen blir lav siden løsningen fortynnes til valgte pH verdier. Det er tidligere gjort flere studier av syrer og basers svellende effekt på kollagenfibre som alle viser den svellende effekten til kjemikaliene valgt. Se blant annet Bowes og Kenton (1949). I tillegg til forsøk basert på osmotisk effekt skal det gjøres forsøk på å swelle det tørre læret i vann. Det har blitt rapportert at det er mulig av Volken (2001) og Carlsson (1980). Om det er en lyotropisk svelling som skjer på grunn av salter som har kontaminert læret gjennom deponering i jorden eller i marinekontekst eller om årsaken er at de hydrofile gruppene i læret fortsatt er tilgjengelig for reaksjon med vann er usikkert. På grunnlag av de nedbrytningsmekanismer som ble beskrevet ovenfor er det tydelig at disse forsøkene nevnt her medfører en risiko for økt nedbrytning av læret. Forsøkene diskuteres i kapittel 5.

4. Beskrivelse av praktiske forsøk

I generell metodikk kapitlet ble bakgrunnen for den praktiske fremgangsmåten diskutert, med vekt på hvorfor og til en viss grad hvordan analysene og behandlingen gjennomføres. Her skal den praktiske fremgangsmåten beskrives til den grad at undersøkelser og behandling kan reproduseres ved en senere anledning.

4.1 Kort beskrivelse av behandlingene

Utgangspunktet for forsøkene er vanntrukne ubehandlede lærprøver i to ulike størrelser. De største prøvene vil benyttes for å vurdere effekten av forsøkene gjennom vekt, krymping og CARS-metoden. De mindre prøvene vil benyttes til destruktive analyser som undersøkelse av fuktinnhold, SEM analyse, pH og krympingstemperatur. De største prøvene ble dokumentert før, underveis og etter forsøkene. For enkelthetens skyld blir alle trinn av forsøksprosessen, også utgangspunktet, betegnet som forsøk. Alle forsøkene korresponderer til et sett med én større og tre mindre lærprøver. Forsøkene som ble gjort var:

- Vanntrukket lær beholdes i opprinnelig tilstand for å brukes som kontrollprøve og representerer prøvenes utgangspunkt. Prøve 1.
- Vanntrukket lær lufttørkes. Skal representere effekten av tørking på lær som ikke er behandlet med impregneringsmiddel. Prøve 2
- Vanntrukket lær konserveres med vanlig metode. Representere vanlig konserveringsmetode som de gjenhydrerte prøver skal sammenlignes med. Prøve 3 og 4.
- Svelleforsøk med destillert H₂O (l) på lufttørket lær. Prøve 5.
- Svelleforsøk med 0.001M HCl, pH 3, på lufttørket lær. Prøve 6.
- Svelleforsøk med 0.01M HCl, pH 2, på lufttørket lær. Prøve 7.
- Svelleforsøk med 0.001M NaOH, pH 11, på lufttørket lær. Prøve 9.
- Svelleforsøk med 0.01M NaOH, pH, 12, på lufttørket lær. Prøve 10.
- Forsøk med 0.01M HCl på vanntrukket lær for å vurdere effekten av syre på lær. Prøve 8.
- Forsøk med 0.01M NaOH på vanntrukket lær for å vurdere effekten av base på lær. Prøve 11.

Alle overnevnte forsøk, med unntak av de to første, ble deretter behandlet med PEG 400 etterfulgt av frysetørking. Vanntrukket lær ble oppvart i kjøleskap frem til behandling, det tørre læret ble oppvart på laboratoriet. Temperatur og relativ luftfuktighet ble målt over en periode på 10 dager i junimåned med et håndholdt digitalt hygrometer. Resultatet viste store svingninger, temperaturen svingte fra 18.0 °C til 21.6 °C og den relative luftfuktighet svingte fra 46.3 til 82.9. Alle forsøk og behandlinger ble utført i romtemperatur i laboratoriet.

4.2 Preparering av testmaterialet

Det var ønskelig at lærprøvene skulle være likest mulig ved oppstart av forsøkene slik at lærets tilstand etter behandling ville reflektere behandlingens effekt og ikke ulik opprinnelige tilstand. Ved å sikre størst mulig grad av ensartethet før forsøkene ville det trolig være enklere å se eventuelle effekter av forsøkene. Siden prøvematerialet var et større stykke lær var det mulig å velge fra hvor prøvene burde tas fra. Kantlæret var synlig mer nedbrutt med både delaminering og tydelig skjørhet i narv og struktur. Området som ble valgt var et område med tilsynelatende homogent materiale i relativ god stand, uten synlige skader eller stor grad av nedbrutthet. Hvert forsøk som er beskrevet ovenfor ble utørt på én eller to store prøver og tre små. Lærprøvene ble skjært ut med skalpell etter en spesiell metallmal med dimensjonene 5 x 3 cm. Disse ble brukt til å gjøre ikke-destruktive undersøkelser på makronivå. Noen av de store prøvene ble delt i 4-6 deler for å få mindre prøver til de destruktive analysene på mikronivå. I utgangspunktet var alle prøvene vanntrukne. Det ble ikke notert hvor de ulike lærprøvene kom fra i det utvalgte området da dette menes å være uvesentlig i denne sammenheng.

4.4 Gjennomføring av forsøkene

Før forsøkene startet ble det gjennomført forundersøkelser for å avgjøre hvor lenge lærprøvene skulle tørke. Videre ble det undersøkt hvor lenge prøvene skulle behandles i svelleforsøkene og hvor lenge prøvene skulle tørkes i frysetørkingsprosessen.

4.4.1 Forundersøkelser for å bestemme behandlingstid

For å finne ut hvor lang tid prøvene skulle tørkes før de hadde avgitt overskuddsvannet, og hadde blitt stabilisert i romtemperatur, ble to vanntrukne lærprøver fra forskningsmaterialet lagt til lufttørking og prøvene ble veid daglig. Når vekten hadde stabilisert seg ble det ansett som tørt og at den prosessen som konserveringslitteraturen advarer mot skulle ha skjedd.

Det ble også utført testforsøk for å avgjøre hvor lenge lærprøvene skulle behandles med de eksperimentelle forsøkene. Omriss til fire vanntrukne lærprøver på ca 1,5-1,5 cm ble tegnet opp på melinex-ark. Deretter ble lærprøvene lufttørket til vekten stabiliserte seg. Det tok ca tre døgn, men prøvene ble først behandlet etter ti dager. Omrisset ble på nytt tegnet opp og svelleforsøkene kunne starte. Hver lærprøve skulle behandles i de ulike syre- og baseløsninger beskrevet ovenfor. Prøvene ble jevnlig tatt ut av løsningen og omrisset ble skissert opp etter ca 30 min, 1 t, 2 t, 8 t og 16 t. Omrissene viste at læret svellet mye i begynnelsen av behandlingstiden i de fire løsningene og ingen videre svelling utover i behandlingsforløpet. Det ble derfor bestemt at forsøkene ikke trengte å vare lengre enn 30 minutter.

Fremgangsmåten for å finne behandlingstid for svelleforsøk med vann var den samme som ovenfor med unntak av intervallene for opptegning av omriss. Det ble gjort ca hver tolvte time i fire dager. Resultatene viste at prøven svellet mest de første 24 timene, og deretter var det liten endring i størrelse. Forsøks tiden ble bestemt til 48 timer.

I konserveringslitteraturen er det variasjon på hvor lenge lær blir frysetørket, og tiden varierer fra noen timer til flere dager men litteraturen forklarer ikke hvor mye materiale som behandles i hver omgang. Det er logisk at tørketiden blir lengre når mer materiale skal tørkes og dermed mer vann sublimeres. Derfor ble det bestemt å utføre en prøvefrysetørking på to vanntrukne ubehandlede lærprøver. Etter to timers nedfrysning (pre-freeze mekanisme) ble den ene prøven frysetørket i to timer og den andre prøven ble frysetørket i fire timer. Prøven med minst tørketid hadde et lite mørkt område på undersiden av prøven ved endt tørketid. Videre mistet prøven vekt over de neste dagene. To timer i frysetørking ble ansett som for kort tid. Prøven med lengst tørketid virket tørr etter behandlingen og de neste dagene tok læret opp fukt. Derfor var fire timer frysetørking nok. Testen ga en indikasjon på tidsforløpet, men siden flere lærprøver skulle frysetørkes var det vanskelig å bestemme tørketid på forhånd. Ifølge Andersen er lær et materiale som kan frysetørkes relativt raskt (Andersen 1993:211).

4.4.2 Gjennomføring av eksperimentelle forsøk

Det ble gjort forsøk på å svelle tørt lær med vann, saltsyre og natriumhydroksid. Hvert forsøk ble utført på én stor og tre små lærprøver. Svelleforsøk med vann ble utført på destillert vann, og kontrollprøvene til sammenligning for å undersøke effekten av tørkeprosessen var prøve nr. 3 og 4, som var vanntrukne prøver behandlet med PEG 400 og frysetørket. Denne metoden omtales som vanlig konserveringsmetode her.

Det ble gjennomført tre forsøk med saltsyre på materialet. To forsøk var på tørt lær for å svelle prøvene, pH i løsningene var henholdsvis 2 og 3, og det siste forsøket ble utført på vått lær for å undersøke om det var mulig å skille ut effekten av saltsyre fra effekten av tørkeprosessen. Det ble brukt den sterkeste konsentrasjonen av løsning, pH 2, til sistnevnte forsøk. Samme fremgangsmetode ble benyttet til forsøkene med natriumhydroksid, der to svellforsøk ble utført på tørre prøver og ett på en vanntrukket prøve, for å isolere effekten av basen. På tørre prøver ble løsninger med pH 11 og 12 brukt, og på den vanntrukne prøven ble løsning med pH 12 anvendt.

De store lærprøvene ble dokumentert som beskrevet ovenfor, og deretter lagt i hver sin løsning sammen med tre mindre prøver. Prøvene som ble behandlet med destillert vann lå i 48 timer, mens prøvene som ble behandlet med syre og base lå i 30 minutter. Etter ferdig behandlingstid ble de store lærprøvene kontrollert mot omrisset fra da prøvene var vanntrukne. Da alle prøvene hadde svellet som forventet ble behandlingen avsluttet. Omrisset av de store prøvene ble på nytt tegnet opp. Læret som ble behandlet med syre og base ble hver for seg lagt til utskylling under rennende vann i ca to døgn, og avsluttet da rens vannet hadde nøytral pH. Læret som ble behandlet med destillert vann ble lagt kaldt i tett beholder i påvente av videre behandling.

4.4.3 Konserveringsbehandling av lærprøvene

Læret ble impregnert i en 2 liters 30 % PEG 400-løsning. Akkurat som for frysetørking er det stor variasjon i impregneringstiden beskrevet i konserveringslitteraturen. Behandlingstiden ble bestemt til å være ca. 4 uker basert på egne tidligere erfaringer, men i praksis lå læret i løsningen i litt over 5 uker. Etter endt behandlingstid ble overskudds-PEG 400 fjernet ved å presse tørkepapir mot lærprøvene. Deretter ble de store prøvene veid og omrisset tegnet opp. De tre små lærprøvene som fulgte hvert forsøk ble ikke dokumentasjon. Læret ble deretter

frysetørket. Prøvefrysetørkingen hadde gitt en indikasjon på tidsforløpet, men som en ekstra kontroll ble det plassert en større vandrdåpe i en plastikkboks på hyllen sammen med læret. Maskinen brukte ca. 2 timer på å nedfryse prøvene og komme ned til gitte forhåndsinnstillinger på -15 °C hylletemperatur og -48 °C i kondensatoren. Da ble frysetørkingsprosessen startet og trykket sank til 0.063 hPa (hectoPascal) over ca. én times tid. Hylletemperaturen steg til mellom 16-17 °C, mens kondensatoren var stabil. Frysetørkingen ble avsluttet etter 4 timer. Da så prøvene tørre ut og vandrdåpen hadde sublimert.

4.3 Dokumentasjon, undersøkelse og analyse av forskningsmaterialet

De vanntrukne lærprøvene ble vilkårlig nummerert. Deretter ble de fotografert, veid og omrisset ble tegnet opp på et transparent melineks ark. Fotografering ble gjentatt etter at prøvene ble lufttørket og etter ferdig frysetørking. Opptegning av omriss og veiing ble gjentatt etter hvert nye trinn i forsøksprosedyren; etter lufttørking, etter svelleforsøk, etter PEG impregnering og etter frysetørking.

4.3.1 Identifisering av forskningsmaterialet

Identifisering av opphavsdyret gjøres på basis av narvmønsteret/ tomme hårsekker som dannes når epidermis og hår fjernes i fremstillingen av lær. Forskjellige dyr har ulik størrelse, tetthet og spredning av hår/pels som gir opphav til identifiserbare mønstre i narven. En vanntrukket ubehandlet stor lærprøve ble tørket lett ved å presse den mot tørkepapir for å lettere kunne se detaljer i narven. Lærprøven ble undersøkt i et arbeidsmikroskop ved 40x forstørrelse og narvmønsteret ble sammenlignet med nye lærprøver fra ulike dyr og bilder fra litteraturen (Haines 1981:9-11, Hansen 1980:115-123).

Identifisering av garvemetode ble gjort med våtkjemisk prøveuttak fra de små lærprøvene. Teorien er at Fe(III) ioner vil reagere med fenoler i garvestoffene og danne en mørkt blå/grønn farge. Testen ble utført både på det vanntrukne læret og nytt vegetabilsk garvet kalvelær for å sikre at metoden og kjemikaliene fungerte som metoden beskriver. Metoden er hentet fra Odegaard (Odegaard *et al* 2000:152-153). Det ble laget en 2 % jern (III) sulfat løsning ved å tilsette 0,5 g. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ til 25 ml destillert vann. To små fiberprøver fra hvert lær ble trukket ut av lærets fibernettnettverk med en pinsett og plassert i hver ende av et mikroskopglass. Mikroskopglasset ble plassert over en hvit bakgrunn for at det skulle være

lettere å observere fargeendringer. Først ble forsøket utført på kontrollprøven, det nye vegetabilsk garvede læret. Prøven i den ene enden av mikroskopglasset fungerte som fargereferanse. En dråpe destillert vann ble dryppet på prøvene i begge ender av glasset, og deretter ble de dekket med dekkglass. Med en pipette ble det tilsatt en dråpe jern (III) sulfat til det ene dekkglassets kant. Med filterpapir mot den andre siden av dekkglasset kunne løsningen trekkes gjennom og under dekkglasset slik at fibre ble gjennomstruktet med jern (III) sulfat løsningen. Dette ble gjort to ganger for å være sikker på at jern (III) sulfatet reagerte. Deretter ble samme prosedyre utført på det vanntrukne læret.

4.3.2 Undersøkelse av forskningsmaterialet på makronivå

Dokumentasjonen beskrevet i 4.3 ble brukt for å vurdere endringer i læret på makronivå gjennom prosessen. I tillegg ble det gjort vurderinger av lærets tilstand gjennom CARS metoden. Det var de store lærprøvene som ble vurdert her.

CARS

Hver lærprøve ble vurdert før behandling, i vanntrukket tilstand og etter avsluttende konserveringsbehandling. Resultatene ble notert i et skjema. Den upubliserte støtteprotokollen fra Suenson-Taylor og Sully ble benyttet for veiledning. Til hver kriteriekategori følger en seksdelt skala som beskriver tilstand. Der det var vanskelig å plassere tilstand ble den laveste poengverdien valgt. Undersøkelsen ble gjort under samme forhold begge gangene, det vil si i dagslys på laboratoriet. Prøvene ble forsøkt vurdert på mest mulig "blind" måte, det vil si uten forkunnskap om hvilke forsøk som hadde vært prøvd ut på prøven ved å ha en medhjelper som valgte ut prøvene til vurdering og la de tilbake. Det skal beskrives hvordan kategoriene over kriterier ble forstått. Disse ble diskutert gjennom korrespondanse med Amanda Watts fra University College of London som har konserveringspraksis på Museum of London, og jobber med CARS metoden på arkeologisk lær. Kategoriene skal lede undersøkelsen fra makro til mikronivå. "Lack of cohesivity" beskriver fiberstrukturen på makronivå og overflatens integritet. Ifølge Watts undersøkes denne ved å se på hvordan lærstrukturens lagdeling, narv og oppsplitting ved delaminering, henger sammen. Dette gjøres ved å se på fragmentkanter, men siden det her er skapt kunstige kanter på prøvene vil vurderingen gjelde tilstedeværelsen og tilstand på narvlag. Hensikten med dette er å vurdere om forsøkene virker destruktivt på narvlaget. "Friability" gjelder grad av skjørhet i narvlag og avdekket fibernettsverk. Det undersøkes ved å skrape lett på overflaten. Hensikten er igjen å se etter

endring etter forsøkene. De to nevnte kategoriene henger tett sammen men avdekker ulike konsekvenser av forsøkene. "Flexibility" gjelder i forhold til gjenstanden. For poeng 4 må den verken være for fleksibel eller for stiv. Kriteriet "Lack of physical integrity" beskriver skader og nedbrytning fra bruk og deponering i jorden. Den beskriver om gjenstanden henger sammen eller ikke og ble valgt bort her da kategorien passer til å beskrive en gjenstand og ikke kunstig lagde prøver. "Mineral Content" ble også valgt bort siden kategorien skulle undersøkes i laminerte områder på gjenstander. Etter ferdig vurdering ble poengene lagt sammen og de med lavest poengsum ble regnet som i dårligere tilstand enn de med høyere poengsum.

4.3.3 Undersøkelse av fibernettverket

SEM-EDS

SEM-EDS analyse ble utført på Naturhistorisk Museum av Overingeniør Hans Jørgen Berg ved Seksjon for Konservering og Forskningsteknikk. Apparatet som ble brukt var et Hitachi S-3600N Scanning Electron Microscope med lav vakuum. Prøvene kan være opp til 22 x 22 cm store og på grunn av lav vakuum effekten er det ikke behov for et ledende belegg, noe som gjøre at metoden ikke trenger å være inngripende eller destruktiv. I tillegg har apparatet mulighet til å analysere våte prøver ved å fryse prøven raskt ned for å unngå dannelsen av krystaller i strukturen. Våte prøver kan ikke være større enn 1 x 1 cm og siden prøven fryses kan metoden sies å være både inngripende og destruktiv (Hans Jørgen Berg personlig kommunikasjon). Siden formålet med analysen var å undersøke de ulike behandlingenes effekt på læret og fibernettverket ble det tatt tverrsnittbilder av lærprøvene beskrevet i 4.1. I tillegg ble det gjort en EDS analyse av partikler som hadde høyere tetthet enn læret på vanlig konserverte vanntrukket lær for å se etter kontaminerende stoffer fra funnkontekst. Det var de små lærprøvene som ble benyttet i analysen, og de 1.5 x 1.5 cm store prøvene ble delt i to og bildet ble tatt på innsiden av en av disse to halvdelene.

Fuktinnhold

Fuktinnhold i forskningsmaterialet ble målt på prøver fra forsøkene beskrevet i 4.1, med unntak av den vanntrukne ubehandlede prøven. Analysen ble utført på to prøver fra hvert forsøk, og på tre prøver fra de tørre prøvene. Det ble ikke ansett som relevant å måle fukt fra

en vanntrukket prøve da denne ikke kunne klimatiseres uten å tape en mengde vann. Men om det skulle være interessant å finne ut hvor mye vann det var i det vanntrukne læret, vil det til en viss grad kunne undersøkes ved å se på vektendring gjennom prosjektet. Her beskrives først metoden brukt for å måle fuktinnhold. Metoden er utarbeidet for bruk på historisk lær, men det antas at denne også kan brukes på det aktuelle materialet. En av de små lærprøvene klippet opp slik at en større del av lærets overflate kunne reagere med gitte klimatiske forhold, 20 °C og 65 % RF. Et mikroklima ble skapt i en eksikator ved å blande en mettet saltløsning av saltet natriumnitritt, NaNO₂. Prøvene ble lagt på små merkede glasskåler og ble klimatisert over natten. Deretter ble prøvene veid med en analysevekt, Precisa 205A SCS fra Swiss Quality, og plassert i ovnen i 24 timer på 102 °C. Deretter ble læret veid igjen og vektdifferansen antas å være fukttap (Thomson2006: 64). Prosentvis ble tap kalkulert ved: $(\text{vekt før tørking i ovn} - \text{vekt etter tørking i ovn}) / \text{vekt før tørking i ovn} \times 100$.

4.3.4 Undersøkelse av kollagenfibrenes stabilitet

pH

Målinger av pH ble gjort på de små lærprøvene fra forsøkene beskrevet i 4.1, og underveis for å kontrollere løsninger og skyllevann med "Seven Easy" pH meter s20 fra Mettler Toledo. Det ble tatt trippelmålinger ved hver måling for å sikre mot feil i apparatet og måling, og pH verdien gitt som resultat er gjennomsnittet av de tre målingene. Det ble brukt destillert vann til alle analyser, eksperimentelle forsøk og konserveringsbehandlinger, men til utskylning av kjemikalier måtte springvann benyttes. Både det destillerte og springvannet ble tatt fra konserveringslaboratoriet i Frederiksgate 3, UiO, hvor alle praktiske forsøk ble utført. Måling av lærets pH før og etter behandling ble gjort etter en standard metode (Thomson 2006:61). Forholdet mellom lærprøvene og vannet var 1 g:50 ml. Ett gram av hver prøve ble klippet opp i små biter slik at det destillerte vannet kunne reagere med mest mulig av lærets overflate. Bitene og vannet ble lagt i en lukket beholder i 24 timer og deretter målt.

Analyse av krympingstemperatur

Metoden er hentet fra Larsen et al. (1993) og egne notater fra tidligere analyser av historisk lær. Instrumentet som ble brukt var en Mettler Toledo FP90 kontrollenhet (Central Processor) tilkoblet et varmebord (hot stage) FP82HT. Observasjonene ble gjort under et

stereomikroskop ved 40x forstørrelse. En av de små prøvene fra hvert forsøk ble delt i to, og et lite prøveområde på ca 2x2 mm ble tatt ut, tre ganger for hvert forsøk. Prøven ble plassert i konkaviteten i et mikroskopglass. Prøven ble fuktet med noen dråper destillert vann og etter ca ti minutter var prøven gjennomfuktet. Fibre ble tatt ut fra fibernetverket. Det er kun behov for noen få fibre til hver prøve og tre prøver ble analysert fra samme område. Da får samstemte resultater større gyldighet. Fibrene ble trukket eller skrapet ut fra fibernetverket med pinsett eller prepareringsnåler, avhengig av hvor fast fibrene holdt sammen. Fibrene ble preparert i konkaviteten under mikroskop slik at de ble mest mulig adskilt. Deretter ble konkaviteten fylt opp med noen dråper destillert vann og et dekkglass ble lagt over. Prøven ble plassert på varmebordet og bordet ble plassert under mikroskopet ved 40x forstørrelse. På kontrollenheten ble minimumstemperatur (ca. romtemperatur) og maksimumstemperatur (100 °C) innstilt. Temperaturstigningen var 2 °C per minutt. De fem krympingsintervallene ble registrert manuelt. De fem intervallene:

- Intervall A1: Individuelle fibre kryper sporadisk og ikke kontinuerlig.
- Intervall B1: Individuelle fibre krymper kontinuerlig.
- Intervall C: To eller flere fibre krymper samtidig og kontinuerlig.
- Intervall B2: Likt som intervall B1.
- Intervall A2: Likt som intervall A1.

Hovedkrympingsintervallet er start temperaturen for intervall C, T_s til B2, som beskrives som ΔT . Den indikerer hvor nedbrutt et lær er. Det er også interessant å se på lengden av alle intervaller under ett, det vises ved ΔT_t ($T_{\text{last}} - T_{\text{first}}$).

5. Resultat av forsøk og analyse

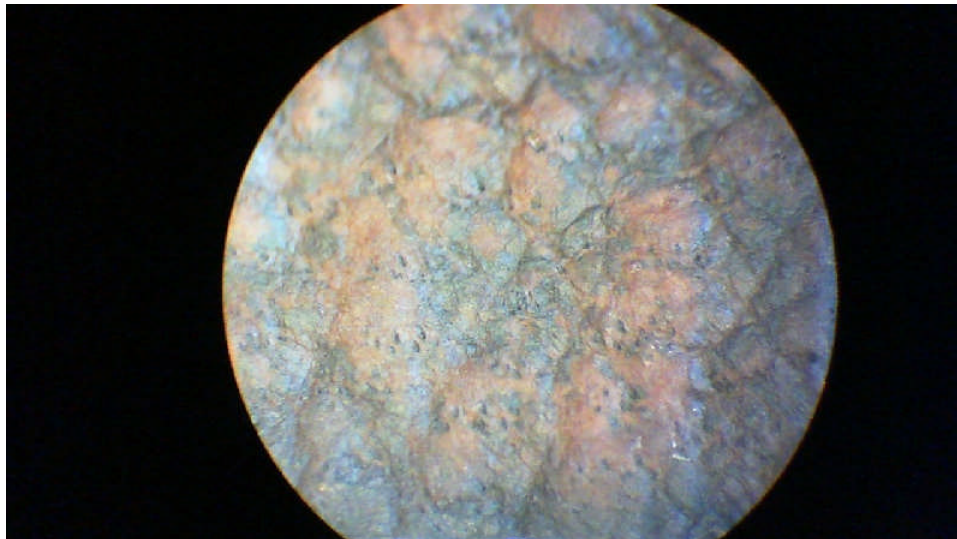
De eksperimentelle forsøkene og konserveringsbehandling ble utført som beskrevet i foregående kapittel. Resultatene presenteres her samtidig som det vurderes og diskuteres hvilke slutninger som kan trekkes om effekt av forsøkene i forhold til problemstillingene: Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket arkeologisk lær? Og: Er det mulig å gjenhydrere tørt lær for å behandle det som vanntrukket?

5.1 Dokumentasjon og identifisering av forskningsmaterialet

Materialet ble dokumentert ved hjelp av fotografering, opptegning av omriss og vekt før, underveis og etter forsøkene og behandling. Resultatene finnes som vedlegg II, III og IV.

Identifisering av opphavsdyret

Etter undersøkelse av narvmønsteret under stereosmikroskop ved 40x forstørrelse ble det fastslått at læret trolig kom fra en type sau, se figur 5. og vedlegg V. Siden læret er vanntrukket og dermed svellet, og noe av narven mangler, vanskeliggjøres nærmere bestemmelse av type sau, og det er også en mulighet for at læret kan komme fra geit siden mønstret ligner. Det har vært, og er vanlig å bruke både sau og geit til lærframstilling (Volken 2001:38).



Figur 5: Bilde av narven til forskningsmaterialet, 40 x forstørrelse.

Dyrearter har endret gjennom årene og det er mulig at også narvmønsteret har endret. Mønsteret er også forskjellig fra ulike plasser på dyrekroppen siden pelsen er forskjellig. Spesielt vanskelig kan det være å skille mellom sau og geit (Hansen 1980:112). Tykkelse på

skinnet fra sau er relativt tynn, fra ca 0.8-3 mm. Nettverksfibrene er tynnere og mindre sammenvevd enn hos andre dyr, noe som gir et mykt lærprodukt (Haines 2006b:12-15). På grunn av de mange fettcellene som ligger mellom narv og fibernettverket vil det være en relativt stor risiko for spalting av lagene eller delaminering når skinnet omgjøres til lær. Sauearter med mye ull vil etterlate en åpen og løs skinnstruktur som kan gi mindre gode resultater ved lærfremstilling (Larsen og Rahme 1999:23). I denne sammenheng betyr det at forskningsmaterialet kan være delaminert eller i fare for delaminering, og mulig også fare for tap av sammenheng i nettverket ved å utsette materialet for nedbrytende kjemikalier. Det er av betydning når SEM bildene skal undersøkes. Et løsere område i fibernettverket kan grunnes råmaterialets egenskaper fremfor nedbrytningsårsaker.

Identifikasjon av garvestoffer

Kunnskap om garvemetoden er av interesse i forhold til videre analyser av materialet og for forståelse av de prosessene læret tidligere har blitt påvirket av. Garvemetoden påvirker lærets pH og krympingstemperaturen, og denne kunnskapen er derfor avgjørende for å forstå resultatene fra nevnte analysemetoder. I tillegg er ulike garvestoffer mer utsatt for forskjellige nedbrytningsmekanismer.

Det ble forsøkt påvist fenoler fra garvestoffene i læret ved en våtkjemisk analyse. For å være sikker på at metoden og kjemikalien fungerte ble testen også utført på et nytt vegetabilskarvet kalvelær hvor fenolene reagerte og ga et mørkt blått utslag. Analysen påviste ikke vegetabilskarvestoffer i det vanntrukne læret. Som nevnt tidligere menes det at læret må være garvet med vegetabilskarvestoffer for å bevares i vanntrukket kontekst. I tillegg er læret trolig fra 1700-tallet, en periode hvor vegetabilskarvemetoder var mest anvendt. Det ble derfor avgjort at det ikke var behov for ytterligere analyser for å forsøke å påvise andre garvestoffer. Våtkjemiske analyser har størst bruksområde på historisk eller etnografisk lær da arkeologisk lær ofte er utvasket for det meste av garvestoffer og kontaminert av omkringliggende jordmasser som gjør påvisning av garvestoffer problematisk (Brickley 1991:23).

5.2 Resultat av svelleforsøk

Her skal resultatene fra undersøkelse og analyse av svelleforsøkene presenteres. Resultatene fra hver analysemetode vil bli adskilt, og under hver metode diskuteres hvilke slutninger som kan gjøres om svelleforsøkene med vann, saltsyre og med natriumhydroksid. Basert på teori om vann og kollagenforhold, og henvisninger til empiriske eksempler i konserveringslitteraturen, skal det vær mulig å swelle et ubehandlet tørt lær med vann. Det kan forklares med at lærets polare områder ikke har kollapset under selve tørkeprosessen, og at lærer ikke har vært tørt over lengre tid slik at nedbrytningsmekanismer ikke har innført flere tverrbindinger. Eller så kan det være et resultat av lyotropisk swelling av lærer. Det skjer når det er salter i løsningen. Swelling med syre og baser er et resultat av osmotisk swelling. Effekten av forsøkene skal vurderes gjennom å undersøke tilstand til prøvene. Tilstand beskriver både egenskaper som våt, tørr, fleksible, og grad av nedbrytning.

5.2.1 Undersøkelse av forskningsmaterialet på makronivå

Her skal tilstanden til prøvene vurderes etter i hvilken grad de ble tørket, swullet og konservert, og hvordan forsøkene har påvirket prøvene i forhold til bevaring og nedbrytning.

Fotografi og omriss

Lærer ble dokumentert underveis for å vurdere endringer på makronivå med fotografi, omriss og vekt. Fotografiene viser at prøvene var i relativt god tilstand før forsøkene startet, i den grad at de ikke var delaminerte, hadde skjøre kanter eller mye manglende eller skjøre narv. Dette diskuteres videre nedenfor. Fotografiene og omrissene viser at lærer krympet i tørkeprosessen og at samtlige prøver swullet nesten til opprinnelig vanntrukket størrelse etter gjenhydrering. Krympingen førte til noe deformering av alle prøvene, men melineksarket ble bøyd etter prøven for å få med den faktiske størrelse og ikke grad av deformasjon.

Gjenhydrering med vann førte prøven tilbake til opprinnelig vanntrukket størrelse, se vedlegg III. I tillegg ble prøven fleksibel igjen, det samme gjelder for alle prøvene etter gjenhydrering ved swelling og konservering. Årsaken til at prøve 5 gjenhydrert med vann var nærmere vanntrukket størrelse etter konservering enn kontrollprøvene 3 og 4 kan tyde på at årsak til swelling i lærer var den lyotropiske effekt som har brutt bindinger i lærer og impregnert prøven med mer PEG 400 enn i kontrollprøvene. Om det var de samme polare områdene som

holdt vann i strukturen da prøven var vanntrukket som reagerte, ville størrelsesforskjellen mellom vanntrukket og ferdig konserverert være nærmer det vi finner i kontrollprøvene 3 og 4. Det må spesifiseres at prøvegrunlaget er for tynt til å trekke generelle konklusjoner, og at effektene som vises i resultatene kan være resultat av tilfeldigheter, som forskjell i tilstand før forsøkene startet. Det samme gjelder resultatene fra alle forsøkene og vil ikke gjentas under hver vurdering av forsøk og effekt.

Forsøkene på svelling med saltsyre viser at prøve 6 og 7 svellet til opprinnelig vanntrukket størrelse, det er muligens litt svakere effekt på prøve 7 med pH 2. Dette strider mot teorien om osmotisk svelling og maksimum svelling ved pH 2 og 12. Forskjellen er minimal og kan være et resultat av opprinnelige ulikheter i prøvene. Det viser også at prøve 8 er nærmere den opprinnelige vanntrukne størrelsen enn prøve 3 og 4 er, som tyder på at forsøket med saltsyre på vanntrukket prøve har brutt bindinger i læret slik at mer impregneringsmateriale har kommet inn i strukturen enn ved vanlig konserveringsmetode.

Svelleforsøkene med natriumhydroksid viser at disse prøvene svellet mye men ikke helt tilbake til vanntrukket tilstand. Det er lite forskjeller mellom resultatene fra de to forsøkene. Forskjellen kan stamme fra at prøve 9 og 10 krympet mer i tørkeprosessen. Det er svært små forskjeller mellom alle de tørre prøvene, maksimalt 2 mm. Det er mulig tørkeprosessen innførte flere tverrbindinger om disse prøvene var mer nedbrutt enn de andre. I forhold til kontrollprøvene ser det ut til at forsøket på prøve 11 med natriumhydroksid har svellet strukturen slik at mer impregneringsmateriale har trengt inn i denne strukturen enn i prøve 3 og 4.

Osmotisk svelling fører de polare områdene lenger fra hverandre og kan dermed bryte hydrogenbindinger, samt løse ionebindinger, noe som kan gjøre flere polare områder tilgjengelig for reaksjon med vann og PEG 400. Ifølge Bienkiewicz vil alder og lagring av kollagen øke antall tverrbindinger som reflekteres i kollagenets minkende evne til å svulle i syre og base (1983:190). Det innebærer at tidsaspektet er vesentlig i forhold til å vurdere om lær kan svelles, og her gikk det relativt kort tid mellom tørking og gjenhydrering. Det har muligens vært avgjørende i forhold til grad av svelling her. I tillegg til svelling kan slik behandling føre til hydrolytisk nedbrytning og utvaskning av garvestoffer. Under forsøkene avga prøvene behandlet med natriumhydroksid en mørk farge i løsningen, men det er usikkert hva det var. Det kan ha vært kontaminerende partikler i fiberstrukturen, eller løselige garvestoffer, eller en kombinasjon av disse siden salter kan bindes til garvestoffer og danne

mer løselige produkter. Videre er det interessant å undersøke hvordan svellingen har påvirket lærprøvene i forhold til bevaring og stabilitet.

Vekt

Oversikt over vekt gjennom forsøkene og konserveringsbehandling ble brukt for å vurdere hvor lang tid det tok før prøvene hadde blitt lufttørket, hvor mye vann prøvene tok opp etter gjenhydrering, og hvordan prøvene innstiltes etter klima på laboratoriet. Det ble ikke trukket noen slutninger fra resultatene som ble brukt til overvåking av forsøk og konserveringsbehandling. Oversikten presenteres som i vedlegg IV.

CARS

Analysen ble tilpasset denne oppgaven og ble gjort etter tre kategorier 1: Mangel på sammenheng, 2: skjørhet og 3: Fleksibilitet, og resultatet er presentert i figur 6. Når poengsummen legges sammen regnes ikke fleksibilitet med. Dokumentasjonsbilder fra vedlegg II, kan benyttes for å undersøke resultatene.

P	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8	8	9	9	10	10	11	11
	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E	F	E
1	6	-	6	-	5	5	5	5	5	5	4	4	5	5	5	5	5	4	5	4	6	5
2	5	-	6	-	5	5	5	6	5	6	4	5	4	5	4	4	4	5	4	5	5	5
3	4	-	4	-	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
T	11	-	12	-	10	10	11	11	10	11	8	9	9	10	9	9	9	9	9	9	11	10

Figur 6: Resultat fra CARS analyse. P: Prøver. F: Før bilde, vanntrukket tilstand. E: Etter bilde, ferdig konserverert. T: Total poengsum.

Resultatet viser at alle prøvene fikk høye og nesten like poengsummer, maksimum sum var 12 og minimum var 2, det viser at prøvene var i relativt homogene og god tilstand fra utgangspunktet. Forskjellen på den laveste og høyeste summen etter behandling reflekterer heller forskjeller i utgangspunktet enn påvirkning av forsøkene, foruten forsøk med natriumhydroksid. Disse har fått lavere poeng i kategori 1, etter behandling, som tyder på at

natriumhydroksid virker nedbrytende på narven, og læret. Nesten alle prøvene var mindre skjøre etter behandling. Det er to årsaker til det, vått materiale er skjørere enn tørt og impregneringsmiddelet har antagelig hatt en konsoliderende virkning på materialet. Alle prøvene var fleksible før og etter behandling. For resultatene etter behandling tyder det på at de tørre prøvene har svellet og blitt impregnert med PEG 400. I forhold til diskusjon ovenfor om prøve 9 og 10 var mer nedbrutt i utgangspunktet, tyder ikke resultatene herifra på at det stemmer. Prøve 9 og 10 fikk samme eller bedre poengsum for opprinnelig tilstand enn prøve 6 og 7.

5.2.2 Undersøkelse av fibernettverket

Fuktinnhold

For å måle fuktinnholdet i læret ble dette tørket i ovn som beskrevet ovenfor. Resultatene er å finne i figur 7. Ifølge Thomson vil et nytt garvet lær ha et fuktinnhold på ca 14 % mens et nedbrutt lær kan inneholde ned mot 10 % fukt om de analyseres under standardiserte forhold med temperatur 20°C og 65 % relativ luftfuktighet (Thomson 2006:64). Det var ikke mulig å klimatisere prøvene etter gitte standard da klimaet i laboratoriet svingte kraftig i den perioden hvor analysene ble utført. I disse forsøkene var den relative luftfuktigheten på rundt 70 %, noe som forklarer de høye resultatene og gjør det umulig å sammenligne med overnevnte verdier for nytt og nedbrutt lær. Men resultatene kan analyseres ved sammenligning av prøvene. Ifølge Horie er det bundte vannet ca 0.07g vann per gram tørr kollagen mens det frie vannet er mellom 0.07 og 0.25g per tørr kollagen (Horie 1992:37-38). Siden det er usikkert hvor mye vann som er igjen i lærstrukturen etter tørkning i ovn er det vanskelig å si hvilken type vann som ble tapt. Bienciewicz beskriver hvordan selv en lengre periode med tørking i ovn ikke fjerner alt vann. Ifølge Florian vil tap av det frie vannet føre til stivhet som er reversibel om ikke evnen til opptak er ødelagt (Florian 2006:41).

Prøve	Vekt i mg. 70 % RF	Vekt i mg. Etter tørking	Fukttap i mg.	Fukttap i prosent	Gjennomsnitt for hvert forsøk
2	216	186	30	13.9	
2	241	205	36	14.9	
2	316	271	45	14.2	14.3
3	366	316	50	13.7	
3	279	241	38	13.6	13.7
4	255	221	34	13.3	
4	260	225	35	13.6	13.5
5	300	261	39	13.0	
5	314	274	40	12.7	12.9
6	301	263	38	12.6	
6	344	299	45	13.1	12.9
7	272	236	36	13.2	
7	292	256	36	12.3	12.8
8	387	333	54	14	
8	293	269	39	13.2	13.6
9	311	273	38	12.2	
9	273	239	34	12.5	12.4
10	231	201	30	13	
10	311	272	39	12.5	12.8
11	325	280	45	13.8	
11	258	224	34	13.2	13.5

Figur 7: Oversikt over fukttap. Gjennomsnitt for PEG 400 impregnerte prøver: 13.1

Resultatene fra alle forsøkene fremstår som relativt høye og like. Tre av prøvene var tørre prøver fra tørkeforsøk og de resterende var PEG 400 impregnerte. Disse må behandles separat da PEG 400 er et hygroskopisk materiale som bindes til lærets polare grupper som dermed ikke reagerer med den relative luftfuktigheten, den funksjonen har impregneringsmiddelet overtatt (Andersen 1993:46). De tørre prøvene hadde et prosentvis tap på mellom 13.9 og 14.9 %. Det viser at strukturen ikke hadde kollapset totalt under tørkeprosessen slik at de polare gruppene dannet tverrbindinger som gjør læret lite påvirkelig for den relative luftfuktigheten. Resultatet støtter påstanden om at de vanntrukne prøvene i utgangspunktet var i relativ god tilstand. Når strukturen fortsatt har polarere grupper som er tilgjengelig for reaksjon er det mer sannsynlig at materialet kan gjenhydreres. De PEG 400 impregnerte prøver hadde prosentvis tap på mellom 12.2 og 14.0 %, og gjennomsnittet var 13.1 %. Prøve 3, 4, 8 og 11 hadde før

tørking i ovn høyere fuktinnhold enn de resterende prøvene. Prøvene som var gjenhydrert hadde noe lavere fuktinnhold enn gjennomsnittet. Det indikerer dannelse av noen tverrbindinger i læret gjennom tørkeprosessen som resulterte i mindre impregnering av PEG 400 enn i prøver som ikke hadde vært tørre og dermed hadde en åpnere struktur. Forskjellene mellom alle prøvene er svært små og viser at gjenhydrering og konservering har fungert på prøvene. Resultatene støttes ikke av undersøkelsen av omriss, hvor de gjenhydrerte prøver og kontrollprøver behandlet med eksperimentelle forsøk svullet mer enn de som ikke hadde vært tørre.

SEM

Bildene tatt under SEM analyse skulle vise om det var endring i fiberstrukturen som følge av mulig kollaps og åpning av denne på grunn av tørking og gjenhydrering. En vanntrukket prøve skulle brukes som referanse til endringene men bildet viser mer av kjøtt siden enn av tverrsnittet. Siden prøven måtte ligge ble det bestemt at det skulle skjæres et skråsnitt i prøven slik at strukturen var synlig, men dette kom ikke tydelig frem. Det gjør at bildene fra de behandlede prøvene skal sammenlignes i forhold til hverandre. Resultatene vises i vedlegg VI.

Effekten av tørkeprosessen undersøkes på prøve 2, og sammenlignes med resultatet fra vanlig konserveringsbehandling, prøve 3. Tverrsnittet fra prøve 2 viser at strukturen er tettere enn i prøve 3. I tillegg viser ikke bildet at fiberstrukturen samme grad av lagdeling bestående av fiberbunter med ulik voksevinkel og grad av sammenheng. Dette er tydelig på bildet fra prøve 3. Selv om prøve 2 er tettere i fiberstrukturen ser fiberbuntene til å være adskilte. Resultatet støtter påstanden om at læret ikke har gjennomgått skadelig endring som følge av tørkeprosessen, men har fått en tettere struktur. Det er usikkert om resultatet klassifiserer som kollaps av fibernetverket.

Resultater fra gjenhydrering med vann, saltsyre og natriumhydroksid viser at prøven har svullet fra tørr tilstand undersøkt ovenfor. De to lagene med forskjellig voksevinkel og tetthet er tydelige og fiberbuntene er adskilt. Det samme gjelder kontrollprøvene behandlet med saltsyre og natriumhydroksid. Det er vanskelig å trekke noen slutninger om effekt av forsøkene på annet en grad av svelling. Malea og Watkinson ba eksperter på lærmateriale klassifisere SEM bilder av vanntrukket arkeologisk lær etter tilstand på læret, og

sammenlignet svarene med resultater fra enkle fysiske vurderinger av tilstand på samme materiale. Det viste seg at det ikke var sammenheng mellom ekspertenes vurdering og enkle fysiske vurderinger (Malea og Watkinson 1999:251-252). Det beskriver hvor vanskelig det kan være å vurdere slikt materiale, både ved SEM bilder og enkle fysiske vurderinger.

Det ble utført en SEM-EDS analyse på den tørre lærprøven som viste tilstedeværelsen av natrium, aluminium, silisium, svovel, kalium og jern, se vedlegg VII. Disse grunnstoffene er blant de 17 vanligste grunnstoffer i jordskorpen (Hartmann-Petersen og Blomseth 1995:242), så det er naturlig å finne de i lær fra vanntrukket arkeologisk kontekst. I tillegg kan de stamme fra lærframstillingen. Hans Jørgen Berg tolket resultatene som et resultat av impregnering med leireminerale (Hans Jørgen Berg, personlig kommunikasjon). Stoffene som regnes som mest problematiske i forhold til lær er svovel og jern, som diskutert under 3.5. Ifølge Stambolov kan tilstedeværelsen av så lite som 0.1 % jernoksid (Fe_2O_3) være skadelige for lær da jern oksiderer svoveldioksid (SO_2) til svovelsyre (H_2SO_4) og danner forbindelser med garvestoffer som er løselige i sure forhold. Her ble det påvist 0.12 % jernatomer utregnet i forhold til de andre elementene i analysen. Det er usikkert hva Stambolov mente med 0.1 %, men trolig gjelder tallet forhold mellom jern og lær.

5.2.3 Undersøkelse av kollagenfibrenes stabilitet

pH

For å undersøke kollagenfibrene stabilitet ble det utført pH analyse. Resultatene fra analysen presenteres i figur 8. Resultatene fra pH måling viser at alle prøvene er innenfor det området som ifølge Stambolov beskriver som normal pH for nytt vegetabilskgarvet lær, mellom pH 3,5 og 5,2 (Stambolov 1969:36).

Den ubehandlede prøven viser en pH-verdi som er svært nær vegetabilskgarvet lærs isoelektriske punkt. Det tyder på at det vanntrukne læret før behandling var lite nedbrutt siden ladningen mellom de sure og basiske aminosyrene var i balanse og sikret stabilitet til molekylstrukturen. Prøvene som har vært behandlet hadde noe høyere pH-verdi og resultatene var svært like. Det er en mistanke om at det var rester av kjemikalier fra svelleforsøkene i prøvene da de ble behandlet i samme PEG 400 løsning. I en undersøkelse på ulike rensemetoders effekt på lær ble det gjennom SEM-EDAX- analyse påvist rester av klorider

etter behandling med 3.3 % HCl (Malea *et al* 2010:10), så det er mulig at rester etter behandlingene har blitt løst i PEG 400 løsningen og påvirket prøvene.

Medium	Destillert vann ca 20 °C	Destillert vann ca 18 °C	Springvann i lab ca 18 °C	Vått lær ca 19 °C	Tørt lær ca 19 °C	Prøve 18 ca 19 °C	Prøve 19 ca 19 °C
Gjennomsnitt av tre målinger	pH 6.55	pH 5.7	pH 7.45	pH 3.85	pH 3.72	pH 4.61	pH 4.52
Medium	Prøve 2 ca 19 °C	Prøve 3 ca 19 °C	Prøve 4 ca 19 °C	Prøve 5 ca 19 °C	Prøve 6 ca 19 °C	Prøve 20 ca 19 °C	Prøve 21 ca 19 °C
Gjennomsnitt av tre målinger	pH 4.39	pH 4.73	pH 4.67	pH 4.40	pH 4.47	pH 4.80	pH 4.75

Figur 8: Oversikt over pH-målinger

Det skal utvises forsiktighet når pH-verdier tolkes siden det er kjent at et lær som har vært utsatt for sur hydrolyse ved tilstedeværelsen av svovel kan danne nøytrale forbindelser som hever pH. Det kan maskere tilstedeværelsen av svovel som er en vesentlig nedbrytningsfaktor, og som ble påvist ovenfor. Men ifølge Thomson behøver ikke tilstedeværelse av svovel bety akutt fare for nedbrytning av læret, da grunnstoffet har vært brukt i lærfremstillingsprosessene og finnes i former som kan, og ikke kan, danne svovelsyre. Undersøkelse om sterke syrer er tilstede i lær kan gjøres ved å måle "pH difference" (Thomson 2006b:62-63), det ble ikke gjort her selv om det hadde vært interessant å se resultatet. Metoden kunne også vært brukt til å undersøke om det var rester etter saltsyre forsøkene.

Krympingstemperatur

Krympingstemperaturen, T_s , reflekterer grad av hydrolytisk og oksiderende nedbrytning i lær. Resultatene analyseres ved å se på både T_s og intervallene. I nytt lær med gjennomgående stabilitet vil all krympingen skje over en kort temperaturintervall på under 5°C. Se figur 9. for

oversikt over krympingstemperatur fra ulike garvemetoder. Ved økt nedbrytning vil T_s synke og intervallene øke. I sterkt nedbrutt lær vil T_s være lav og intervallene vil bli kortere igjen siden hele læret er ensartet nedbrutt (Larsen og Rahme 1999:69). Resultatene presenteres i ulike former, i figur 10 nedenfor og i vedlegg VIII og IX.

Characteristic shrinkage temperatures are:

Raw collagen	65°C
Limed collagen	50 – 60°C
Oil tanned	50 – 63°C
Formaldehyde	63 – 73°C
Vegetable tanned	75 – 85°C
Alum tawed	50 – 63°C
Basic aluminium	81 – 90°C
Basic chromium	95 – 105°C

Figur 9: Oversikt over krympingstemperatur for ulike garvemetoder (fra Bickley 1991:16).

Prøvene fra det vanntrukne ubehandlede læret representerer tilstand av kjemisk stabilitet før forsøk og konserveringsbehandling. Det ble tatt tre prøver fra det vanntrukne ubehandlede læret som viste forskjellige resultater. De hadde gjennomsnittlig T_s på 70.8°C, 56.4°C og 65.0°C. Ugarvet kollagen har en T_s på 65 °C mens vegetabilsk garvet lær har en T_s på 75-85°C. Det betyr at de ubehandlede prøvene har tapt noe av stabiliteten innført ved garving og resultatene viser ujevn grad av nedbrytning eller bevaring. Prøven med lavest T_s hadde også lengst hovedkrympingsintervall (ΔT) på gjennomsnittlig 6.6°C, noe som tyder på en relativ nedbrutt prøve. Tilsvarende er resultatene fra de tørre lærprøvene foruten at alle prøvene hadde relativt like T_s . De tørre prøvene hadde samlet en T_s på ca. 66.5°C. Det viser at tørkeprosessen ikke virket destabiliserende på læret. Kontrollprøven 3 hadde relativt høy T_s , men tilsvarende resultat viste også en av de ubehandlede vanntrukne prøvene. Av de gjenhydrerte prøvene hadde prøve 6 (HCl- pH 3) og prøve 9 (NaOH-pH 11) høyere T_s , enn gjennomsnittet. Det er vanskelig å tolke dette til effekt av behandlingen. Trolig er det et resultat av forskjeller innad i materialet.

	G: T_s i °C	G: ΔT_i i °C	G: ΔT i °C
1	70.8	17.7	5.7
1	56.4	18.9	6.6
1	65.0	13.0	2.4
2	67.5	18.2	5.4
2	65.4	17.5	6.8
3	73.0	15.0	4.8
4	66.9	20.0	5.9
5	62.3	18.2	7.9
6	76.1	22.8	4.2
7	61.4	15.6	5.9
8	64.4	18.4	6.2
9	76.4	22.3	4.9
10	55.5	17.3	5.2
11	60.3	18.8	9.2

Figur 10: G: Gjennomsnitt av resultatene fra krympingstemperaturanalyse.

Ifølge Suenson-Taylor og Sully krever krympingstemperaturanalyse på arkeologisk lær mange prøver for å undersøke tilstandsvariasjonen gjennom gjenstanden, og metoden er derfor ikke egnet til slikt materiale (Suenson-Taylor og Sully 1996:158). Det ser ut til at ulikhetene mellom resultatene fra prøvene reflektere opprinnelig tilstand, slik at det blir vanskelig å trekke slutninger om forsøkenes påvirkning på kollagenets stabilitet. Om materialets opprinnelige tilstand kan det tolkes at det er ujevnt påvirket av nedbrytning siden noen prøver hadde T_s tilsvarende ugarvet kollagen og andre hadde T_s nærmere vegetabilskgravet lær. Om det fortsatt er garvestoffene som sikrer stabiliteten eller nye stabiliserende metallforbindelser er usikkert.

5.3 Analysekritikk og vurdering av valgte metoder

Her vurderes det om analysene kunne vært utført på annen måte og om forsøks-, behandlings- og analyseprosedyren kunne gitt klarere resultater.

Fotografi og omriss fungerer godt som informasjonskilde om tilstand og endring i tilstand på makronivå. Vekt ble egentlig benyttet for kontroll og oversikt over endringer innført av forsøk og behandling, og er i seg selv ikke en analysemetode. CARS analyse ga interessant informasjon om både tilstand før og etter forsøk og behandling, men er trolig best egnet til å vurdere tendenser i større prøvemateriale. SEM-EDS analyse er kostbart og det var et ønske om å gjennomføre analysene på relativ kort tid. Det ble derfor fokusert på undersøkelse av tverrsnitt. Det er mulig at informasjonen fra analysen hadde vært tydeligere om det i tillegg til bilder av tverrsnitt ble tatt bilder på fibre ved større forstørrelse. I tillegg kunne det vært interessant å utføre EDS analyse av prøvene som ble behandlet med syre og base for å se på endringer i elementanalyse.

En vesentlig ulempe for vurdering av effekt fra forsøkene på forskningsmaterialet var det snevre prøvegrunnlaget. Siden vanntrukket lær beviselig kan variere i tilstand og grad av nedbrytning innen samme gjenstand er det problematisk å trekke slutninger om forsøkene. Selv om det var mulig å trekke noen slutninger fra resultatene ville prosjektet trolig vært mer informativt med flere prøver og færre forsøk.

I forhold til tolkning av resultatene er det tydelig at det er store muligheter for forbedring gjennom erfaring med lær som materiale. En undersøkelse av en metode for å vurdere tilstand på fibre gjennom grad av sammenheng undersøkte også hvor mye erfaring med tolkning på slike prøver hadde av betydning for resultatene. Det ble anslått at det var store mulighet for høyere korrelasjon mellom resultatene gjennom trening i analysevurdering (Larsen *et al.* 1996:118).

Ovenfor er resultatene fra analysene gjort på forsøksmaterialet gjennom de praktiske forsøk presentert og vurdert. Der det var mulig har slutninger blitt trukket om tilstand og endring av denne gjennom prosjektet. I siste kapittel skal det oppsummeres hvordan resultatene her kan besvare problemstillingen. I tillegg vil forsøksmetodene vurderes i forhold til hvor anvendelige de er i konservering.

6. Konklusjon

Basert på resultatene fra forsøkene skal det oppsummeres hvordan disse svarer på problemstillingene, og hvilke slutninger som kan trekkes om prosessene som ble undersøkt i denne oppgaven. Deretter skal det diskuteres om forsøksmetoden kan benyttes innen konservering.

6.1 Problemstilling 1: Hvordan påvirker tørkeprosessen vanntrukket arkeologisk lær?

Spørsmålet ble undersøkt teoretisk og praktisk. Gjennom teorikapittelet er det tydelig at eventuelle skader påført vanntrukket lær gjennom tørking kan stamme fra to ulike prosesser. Først kan prosessen der det vanntrukne læret tørker ukontrollert innføre tverrbindinger mellom fibriller og fibre som en effekt av vannets sterke overflatespenning. Effekten er tydelig på lærstrukturen da materialet krymper, blir stivt og deformeres. Deretter vil kjemisk nedbrytning, først og fremst den oksiderende, kunne innføre flere tverrbindinger, og hysteres forsterker denne negative utviklingen videre. Oksiderende nedbrytning kan også føre til en forskyvning av det isoelektriske punkt mot den sure enden av pH-skalaen, som i ekstreme tilfeller resulterer i oppløsning av fiberstrukturen. Metallsalter som jern kan også fremme oksiderende og hydrolytisk nedbrytning inne i fiberstrukturen.

I praksis ble effekten undersøkt her. Gjennom analyser av forsøksmateriale som hadde blitt utsatt for ukontrollert tørking ble effekten av denne på læret undersøkt her. Større grad av kjemisk nedbrytning og utvasking av stabiliserende garvestoffer kan som nevnt innføre sterke tverrbindinger i læret. Alle de tørkede prøvene krymper, ble stive, noe deformerte og vekten ble redusert med ca. 72 %. SEM bilder viste at lærstrukturen var mer kompakt enn de andre prøvene men at fiberbuntene fortsatt var adskilt. Måling av fuktinnhold viste at de tørre prøvene hadde reagert med den relative luftfuktigheten. Disse resultatene tyder på at fiberstrukturen ikke kollapset som et resultat av selv tørkeprosessen. Stabiliteten til kollagenet målt gjennom pH viste at den tørre prøven var nært det isoelektriske punktet til vegetabilskgarvet lær (pH3.9) med en pH verdi på 3.72. Resultatene fra krympingstemperaturen viste at prøver tatt fra det tørre læret hadde en krympningstemperatur som ugarvet kollagen. Men det var ingen indikasjon på at tørkeprosessen hadde påvirket krympingstemperaturen negativt. Årsaken til at tørking ikke førte til kollaps av lærstrukturen er trolig et resultat av at det vanntrukne læret var i relativ god tilstand, noe CARS og pH analyse bekrefter. Det er dermed mulig at tørkeprosessen vil ha en større negativ effekt på mer nedbrutt lær. Klimaet på laboratoriet kunne være en medvirkende årsak til at læret ikke

kollapset ved tørking. Som nevnt tidligere var det store svingninger i den relative luftfuktighet i rommet og mesteparten av tiden var denne over 70 %. Hvis ikke overgangen mellom vanntrukket tilstand og den relative luftfuktigheten er for stor kan det føre til en saktere avdamping av overskuddsvannet og det frie vannet, og mindre stress på lærstrukturen. Sett i sammenheng med gjenhydrering viste analyser av fuktinnhold at de prøvene som hadde vært tørre hadde mindre fukt i strukturen før ovnstørking. Det reflekterer grad av PEG 400 impregnering og tyder på mindre impregnering av de gjenhydrerte prøvene og derfor også økt innføring av tverrbindinger som et resultat av tørking.

Det er mulig at resultatet av analysene på det tørre læret ville vært annerledes om prøvene hadde ligget tørre over lengre tid. Volken (2001) beskriver hvordan det er mulig å gjenhydrere tørt lær som har tørket ved uhell innen 5 år. Det er antagelig den videre oksiderende nedbrytningen hun henviser til når hun setter en tidsgrense for behandlingsmulighet, men det vil avhenge av grad av skade fra selve tørkingen, generell tilstand og oppvaring.

6.2 Problemstilling 2: Er det mulig å gjenhydrere tørt lær for å behandle det som vanntrukket?

Her ble prinsipper utnyttet i lærfremstilling anvendt for å svelle læret slik at vann kunne trenge inn i strukturen. Teoretisk skulle dermed gjenhydrering være mulig. Basert på resultatene fra undersøkelsene på det tørre læret viste også disse at læret fortsatt kunne reagere med vann. Graden av gjenhydrering ble vurdert etter grad av PEG 400 impregnering i strukturen.

Resultatene fra makronivå viste at de tørre prøvene svellet nesten tilbake til vanntrukket tilstand. Videre viste CARS analysen at de prøvene gjenhydrert med vann og saltsyre fikk høyere poengsum etter gjenhydrering. Dette skyldes avtagende skjørhet, men prøvene var også fleksible. Effekten av forsøk med natriumhydroksid viste noe mindre svelling, og skader som trolig skyldes forsøket på narvområdet. Undersøkelsene av fuktinnhold ble omtalt ovenfor og SEM bildene viste adskilte fiberbunter. Ellers var det ikke mulig å trekke noen konklusjon om svelleforsøkene innvirkning på lærets stabilitet. Det kan derfor konkluderes med at alle svelleforsøkene var vellykket i forhold til å reversere krymping, stivhet og deformasjon etter tørking. Videre var det mulig å PEG 400 impregnere alle prøvene og det var ingen vesentlig forskjell mellom de gjenhydrerte prøvene og kontrollprøvene behandlet fra vanntrukket tilstand.

Årsaken til svelling og mulighet for PEG impregnering av prøven gjenhydrert med vann er uklar. Lyotropisk svelling er et resultat av salt og vann kombinasjonen, og i nær nøytral pH behøver det ikke å være mye salt for å oppnå effekt. Det er sannsynlig at det var salter i prøven som stammet fra funnkontekst. Det er derfor ikke mulig å avklare hva som var årsaken til svelling i læret, men grad av svelling i forhold til kontrollprøvene og forsøk med natriumhydroksid peker mot at bindinger ble brutt gjennom svelling. Siden vann er et polart molekyl er det også mulig at reaksjonen kan stamme fra svelling i vann uten salter.

6.3 Vurdering av forsøksmetodenes egnethet innen konservering

Generelt er det ikke å anbefale bruk av sterke syrer og baser på en gjenstand, men her var det interessant å undersøke effekten på prøvematerialet. Resultatene fra behandling med natriumhydroksid viste at løsningen var skadelig for læret. Det samme kan ikke sies om bruken av saltsyre. Siden lær er svakt surt er det mulig en slik behandling er bedre egnet på lær. Det var nødvendig å benytte en sterk syre og base for å få en løsning som fremmet osmotisk svelling, og saltsyren kan videre fortynnes for å lage en løsning innenfor det pH området som anses som stabiliserende for lær. Men siden det sur og basisk hydrolyse virker nedbrytende på lær er det ikke en behandling som er aktuelt innen konservering.

Det er mulig at vann er et egnet medium for å svelle lær tilbake til vanntrukket tilstand, og noen få eksempler fra konserveringslitteraturen viser at dette blir gjort. Det var ingen indikasjoner her på at læret ble negativt påvirket av forsøket og grad av impregnering med PEG 400 og resultatet fra frysetørkingen var bra. Det ville vært interessant å undersøke om det var mulig å gjennomføre svelleforsøk på lær som har vært tørt over lengre tid, og med en prosedyre hvor det ble brukt flere prøver. Det burde være mulig å få mer informative resultater om fiberstruktur og stabilitet ved større prøvegrunnlag og noen endringer i analyseprosedyren som beskrevet i foregående kapittel.

Litteratur

- Andersen, L. M. 1993. "Frysetørring af arkæologisk træ og andre våde organiske materialer". Konservatorskolen. Det kongelige Danske Kunstakademi. Viborg.
- Bickley, J. C. 1991. "Vegetable tannins", s.16-23 i *Leather. Its composition and changes with time*. Calnan, C. og B. Haines (red.). The Leather Conservation Center. Northhampton.
- Bienkiewicz, K. 1983. "*Physical Chemistry of leather Making*". Krieger Publishing Co. Malabar.
- Botfeldt, K. B. og I. Hovmand. 2007. "Konservering af arkæologisk vanddrukkent læder." s. 25-31, i *Meddelelser om konservering*, 2. IIC Nordic group, Nordisk Konservatorforbund.
- Botfeldt, K., Gelting, U. og I. Hovmand. 2007. "Conservation and Restoration Methods used for Waterlogged Archaeological Leather. A Retrospective", i Strærkvern, K. og D. J. Huisman (red.) *Proceedings of the 10th ICOM group on wet archaeological materials conference*. Amsterdam.
- Cameron, E., Spriggs, J. og B. Wills. 2006. "The conservation of archaeological leather" s. 244-263, i Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.
- Carlsson, M. 1980. "Konservering af vådt arkæologisk læder – forskellige metoder og principper", s. 165-197, i *Konservering og restaurering af læder, skin dog pergament*. Kompendium for Nordisk Videreuddannelseskursus. 3.-14. april 1978. Kulturen, Lund, Sverige. Konservatorskolen. Den kongelige Danske Kunstakademi.
- Covington, A.D. 1997. "Modern Tanning Chemistry", s.111-126, i *Chemical Society Reviews*, 26.
- Covington, A. D. 2006. "The chemistry of tanning materials", s. 22-35, i Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.
- Cronyn, J. M. 1990. "*The elements of Archaeological Conservation*". Routledge. London.
- English Heritage 2010. "Waterlogged Organic Materials Guidelines" Research Department guidelines (4B1), publisert 31.12.2010. Tilgjengelig fra <<http://www.english-heritage.org.uk/publications/waterloggedorganicmaterials/>> 10.05.2011.

- Erlandson, B. 1980. "Rittechnik vid dokumentation av arkeologiskt läder", s. 145-150, i *Konservering og restaurering af læder, skin dog pergament*. Kompendium for Nordisk Videreuddannelseskursus. 3.-14. april 1978. Kulturen, Lund, Sverige. Konservatorskolen. Den kongelige Danske Kunstakademi.
- Florian, M. E. 1987. "Deterioration of organic materials other than wood", s. 21-54, i C. Pearson (red.) *Conservation of Marine Archaeological Objects*. London. Butterworths.
- Florian, M. E. 2002. "*Fungal Facts. Solving fungal problems in heritage collections*". Archetype Publications Ltd. London.
- Florian, M. E. 2006. "The mechanisms of deterioration in leather", s. 36-57, i Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.
- Ganiaris, H, Keene, S. og K. Starling. 1982. "A comparison of some treatments for excavated leather", s. 12-23, i *The Conservator* No. 6, 1982. Published by the United Kingdom Institute for Conservation.
- Godfrey, I.M. og G.W. Richardson. 1990. "Analysis of waterlogged leather using Fourier Transform infrared spectroscopy- a preliminary study", s. 73-84, i *AICCM (Inc) Bulletin*, Vol 16.
- Goubitz, O. 1983 "The drawing and registration of archaeological footwear", s. 187-196, i *Studies in conservation* No 29. 1984.
- Haines, B. M. 1981. "*Leather under the Microscop*". British Leather Manufacturers Research Association. Northampton.
- Haines, B. M. 1991. "The Structure of Collagen", s. 5-9, i Calnan, C. og B. M. Haines (red.) *Leather. Its composition and changes with time*. The Leather Conservation Center. Northampton.
- Haines, B. M. 2006a. "Collagen: the leathermaking protein", s. 4-10, i Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.

- Haines, B. M. 2006b. "The fibre structure of leather", s. 11-21, i Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.
- Hansen, E. 1980. "Lædertypebestemmelse", s. 112-123, i *Konservering og restaurering af læder, skin dog pergament*. Kompendium for Nordisk Videreuddannelseskursus. 3.-14. april 1978. Kulturen, Lund, Sverige. Konservatorskolen. Den kongelige Danske Kunstakademi.
- Hartmann-Petersen, P. og L. H. Blomseth 1995. *Grundstofferne. Universets byggesten*. Universitetsforlaget AS. Norge.
- Horie, C.V. "The preservation of Natural Macromolecules", s. 32-46, i Allen, N. S., Edge, M. og C.V Horie (red.) *Polymers in Conservation*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge.
- Hovmand, I. 2001. Investigations into the Mineral Content of Waterlogged Archaeological Leather, s. 429-437, i Hoffmann, P., Spriggs, J.A., Grant, T., Cook, C. og A. Recht (red.) *Proceedings of the 8th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*. Stockholm.
- Hovmand, I. og J. Jones 2001 "Experimental Work on the mineral content of Archaeological leather", s. 27-36, i B. Wills (red.) *Leather wet and dry. Current treatments in the conservation of waterlogged and desiccated archaeological leather*. Archetype Publication Ltd.
- Hua, L. og E. Haslam 1992. "Vegetable Tannings and the Durability of Leathers", s. 24-27, i Hallebeek, P., Kite, M. og C. Calnan (red.) *Conservation of Leathercraft and Related Objects Interim Symposium*. Victoria and Albert Museum. London.
- Ibbs, B. 1990. "Workshop notes: Shrinkage calculations", s. 7, i *Conservation News*, No. 41. 1990.
- Jensen, V. 1987. "Conservation of wet organic artefacts excluding wood", s. 122- 140, i C. Pearson (red.) *Conservation of Marine Archaeological Objects*. London. Butterworths.
- Jørgensen, G. 1991. "Nedbrydnings-/ bevaringsforhold for organisk materiale i vandmættet jord, i *Identifikasjon af nedbrudt arkæologisk materiale*. Fuglsøseminar 1991. Dansk Konserveringspersonales Fællesudvalg.

Larsen, R., Vest, M og Nielsen, K. 1993. "Determination of Hydrothermal Stability (Shrinkage Temperature) of Historical Leather by the Micro Hot Table Technique", i Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. Vol. 77, s.151-156.

Larsen, R., Vest, M., Vestergaard Poulsen, D. og Bøgvad Kejser, U. 1996. "Fibre Assessment", s. 113-121, i Larsen, R. og L. P. Nielsen, (red.) *Environment Leather Project: Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather. Protection and conservation of European cultural heritage, Research Report N° 6*. Offset Desktop Bogtryg.

Larsen, R., Wouters, J., Chahine, C., Brimblcombe, P. og C. Calnan 1996. "Recommendations on the Production, Artificial Ageing, Assessment, Storage and Conservation of Vegetable Tanned Leathers" s. 189-198, i Larsen, R. og L. P. Nielsen (red.) *Environment Leather Project: Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather. Protection and conservation of European cultural heritage, Research Report N° 6*. Offset Desktop Bogtryg.

Larsen, R. 1999. *Methods in the Analysis of the Deterioration of Collagen based Historical Materials in relation to Conservation and Storage*. Advanced Study Course 1999. European Commission. Directorate General XII Environment and Climate Programme.

Larsen, R. og L. Rahme 1999. "*Læder, pergament og skind. Fremstilling, historie og nedbrytning*". Det Kongelige Danske Kunstakademi. Konservatorskolen. København.

Malea, E., Boyatzis, C. S. og M. Kehagia 2010. "Cleaning of Tanned Leather: Testing with Infra Red Spectroscopy and SEM-EDAX", i *Multidisciplinary Conservation: a Holistic View for Historic Interiors*. Joint Interim-Meeting of five ICOM-CC Working Groups, Rome 2010.

Malea, K. og D. Watkinson 1999. "Contribution of analytical methods in the estimation of the condition of waterlogged archaeological leather", s. 249-259, i *Methods in the Analysis of the Deterioration of Collagen based Historical Materials in relation to Conservation and Storage*. Advanced Study Course 1999. European Commission. Directorate General XII Environment and Climate Programme.

Montembault, V. 2001. "Treatments of Archaeological Leather in France", s. 45-49, i Wills, B. (red.) *Leather wet and dry. Current treatments in the conservation of waterlogged and desiccated archaeological leather*. Archetype Publication Ltd.

Odegaard, N., Carroll, S. og W. S. Zimmt 2000. "*Material characterization tests for objects of art and archaeology*". Archetype Publication Ltd. London.

Peacock, E. E., 2001. "Water-degraded archaeological leather: an overview of treatments used at Vitenskapsmuseum (Trondheim)", s. 11-25, i Wills, B. *Leather wet and dry. Current treatments in the conservation of waterlogged and desiccated archaeological leather*. Archetype Publication Ltd.

Stambolov, T. 1969. "*Manufacture, Deterioration and Preservation of Leather. A Literature survey of theoretical aspects and ancient techniques*". The International Council of Museums Committee for Conservation. Amsterdam.

Suenson-Taylor, K. 2001 "A Method of Assessing the Condition and Treatment of Waterlogged Leather: A Summary of Work at the Museum of London", s.1-9, i Wills, B. (red.) *Leather wet and dry. Current treatments in the conservation of waterlogged and desiccated archaeological leather*. Archetype Publication Ltd.

Suenson-Taylor, K. og D. Sully 1998. "An Interventive Study of Glycerol Treated Freeze-Dried Leather", s. 224-231, i Bonnot-Diconne, C., Hiron, X., Khoi Tran, Q. og P. Hoffmann (red.) *Proceedings of the 7th ICOM-CC Working Group on Wet Organic Archaeological Materials* Conference. Grenoble France.

Godfrey, I. og K. Kasi 1998. "The analysis of Treatment of Waterlogged Leather I. Denaturation and defibrillation Studies, s. 217-223, i Bonnot-Diconne, C., Hiron, X., Khoi Tran, Q. og P. Hoffmann (red.) *Proceedings of the 7th ICOM-CC Working Group on Wet Organic Archaeological Materials* Conference. Grenoble France.

Suenson-Taylor, K. og D. Sully 1996 "The Use of Condition Score to Determine Glycerol Concentration In The Treatment Of Waterlogged Archaeological Leather. An Empirical Solution, s. 157-172, i Hoffmann, P., Grant, T., Spriggs, J.A. og T. Daley (red.) *Proceedings of the 6th ICOM group on wet archaeological materials* conference. York.

Suenson-Taylor, K. og D. Sully. "*Protocol for the use of criterion anchored rating scale in the conservation of waterlogged archaeological leather*". Upublisert.

Thomson, R. 2006a. "The Nature and properties of leather", s. 1-3, Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.

Thomson, R. 2006b. "Testing leathers and related materials", s. 58-65, i Kite, M. og R. Thomson (red.) *Conservation of leather and related materials*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Amsterdam.

Thomson, G. 1997. "*The Museum Environment*". Second Edition. Butterworth-Heinemann. Oxford.

Volken, M. 2001. "Practical Approaches in the Treatment of Archaeological Leather", s. 37-49, i Wills, B. (red.) *Leather wet and dry. Current treatments in the conservation of waterlogged and desiccated archaeological leather*. Archetype Publication Ltd.

Wallace, A. 1996. "Scanning electron microscopy and fibre shrinkage temperature analysis of archaeological waterlogged leather: Observations on Medieval leather from Swinegate, York", s.137-155, i 2Hoffmann, P., Grant, T., Spriggs, J.A. og T. Daley *Proceedings of the 6th ICOM group on wet archaeological materials conference*. York.

Wiesner, I. og C. Krekel 2007. "Low Vacuum Scanning electron Microscopy of archaeological waterlogged leather", s. 741-760, i Strærkvern, K. og D. J. Huisman *Proceedings of the 10th ICOM group on wet archaeological materials conference*. Amsterdam.

URL:

English Heritage 2010.

<http://www.english-heritage.org.uk/publications/waterloggedorganicmaterials/>

Personlig kommunikasjon:

Amanda Watts, Konservatorpraktikant fra UCL på Museum of London. 12-13.06.2011.

Anders Helseth Nilsson, Konservator ved konserveringsseksjonen, KHM. UiO 08.10.2009.

Hans Jørgen Berg, Overingeniør ved Seksjon for Konservering og Forskningsteknikk. Naturhistorisk Museum, UiO. 31.05.2011.

Réne Larsen, Rektor ved Kunstakademiets Konservatorskole, København. 17.03.2011.

Vedlegg I: CARS

Figure 1 : Leather Treatment - Criterion Anchored Rating Scale

	1 Maximum 90-75 %	2 Greater 75-60 %	3 Several 60-45 %	4 Few 45-30 %	5 Minor 30-15 %	6 Minimal 15-0 %
Lack of physical integrity Assess amount of use wear and burial damage. Consider the physical integrity of the object as a whole and the degree to which object is complete. Eg: Tears	Wear and burial damage extensive over whole area..	Wear and burial damage over greater part of object	Several areas of use wear and burial damage.	Isolated areas of and burial damage, not extensive.	Minor areas of use wear and burial damage	Object intact, no use wear and burial damage.
Lack of cohesivity Consider the leather fibre structure on a macro scale and the integrity of the surface as a whole. Look at vulnerable areas liable to loss Bear in mind the nature and shape of the object.	A great many fragments readily detached during handling resulting in total loss of leather.	Many fragments readily detached during handling resulting in greater loss of leather.	Several fragments readily detached during handling.	Few fragments readily detached during handling.	Minor areas of vulnerable fragments.	Leather intact no vulnerable fragments.
Friability Diagnose primarily on the grain surface only. However some account should be taken of exposed edges. Where grain surface is no longer present, define condition of the remaining fibre surface.	Fibres easily, detached during handling resulting in total loss of surface.	Greater part of surface and exposed edges liable to loss.	Several areas of surface and exposed edges liable to loss.	A few areas of grain surface liable to loss of fibres.	Minor areas of grain surface liable to loss of fibres.	Grain surface intact no loss of fibres.
Mineral content Evaluate amount of iron or other mineral salts present and how much these may effect penetration of glycerol of the efficiency of the freeze drying process. Consider hob nails or other metal fittings present.	Total area of leather subject to iron staining or other mineral deposits. Crystallisation noticeable in areas of lamination.	Greater area of leather subject to iron staining or other mineral deposits. Areas of crystallisation noticeable in areas of lamination.	Several area of leather subject to iron staining or other mineral deposits. Some crystallisation noticeable in areas of lamination.	Few areas of leather subject to iron staining or other mineral deposits. Little noticeable in areas of lamination	Minor area of leather subject to iron staining or other mineral deposits.	Little or no iron staining or other mineral deposits. No crystallisation noticeable in areas of lamination.
Flexibility Flexibility must be appropriate to the object. If flexible, not so weak as to be damaging to the object. If inflexible not so brittle as to allow damage to occur during handling.		Unacceptable - weak or stiff and brittle.		Flexible		

Shading for guidance, Each point on scale should be defined as six equal divisions of the total spread.

Vedlegg II. Dokumentasjonsbilder av lærprøvene: i våt, tørr og behandlet tilstand.

Stadie 1: Vått



Nr 1

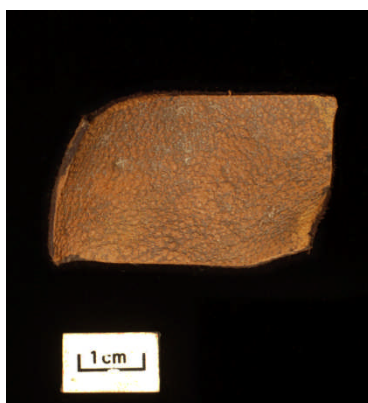


Nr 2



Nr 3

Stadie 2: Tørr



Stadie 3: Ferdigbehandlet

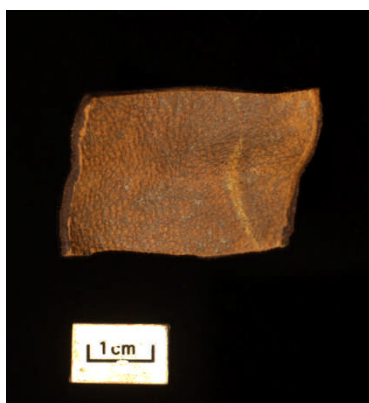




Nr 4



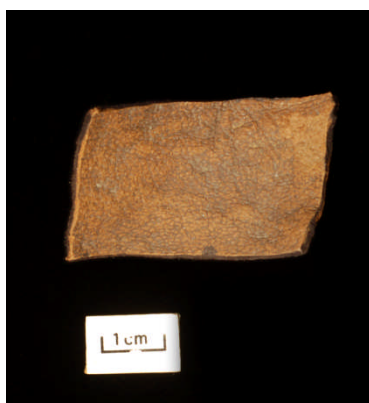
Nr 5



Nr 6

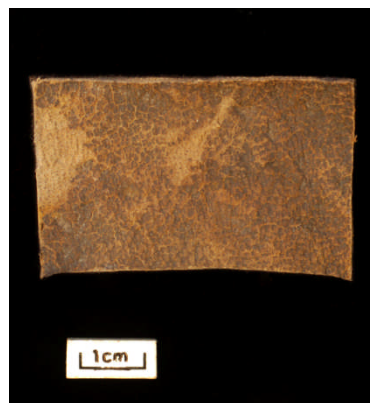


Nr 7





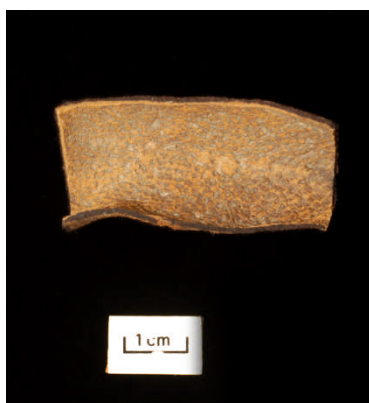
Nr 8



Nr 9



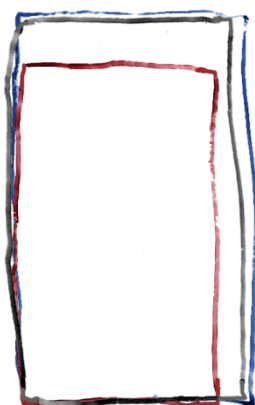
Nr 10



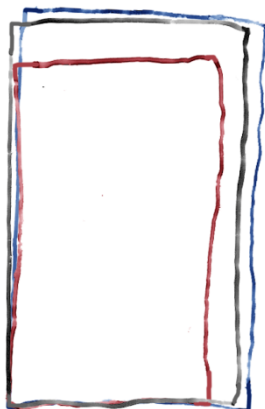
Nr 11



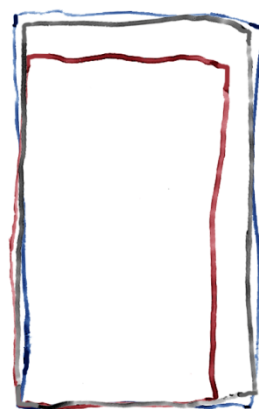
Vedlegg III. Omriss av lærprøvene: Blå: vanntrukket, rød: tørr, grå: ferdig behandlet



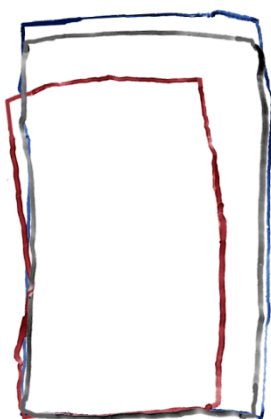
Prøve 2



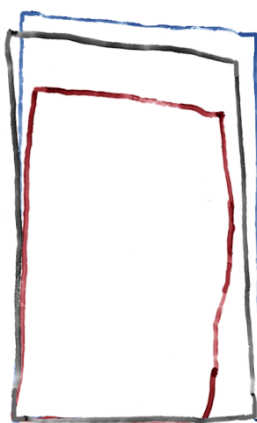
Prøve 3



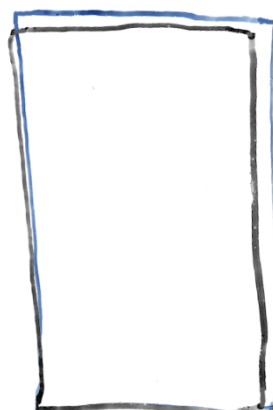
Prøve 4



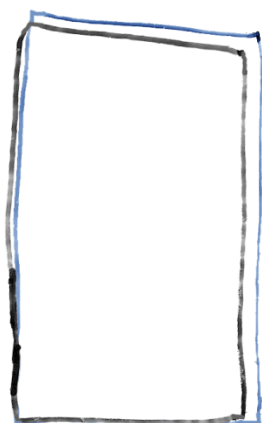
Prøve 5



Prøve 6



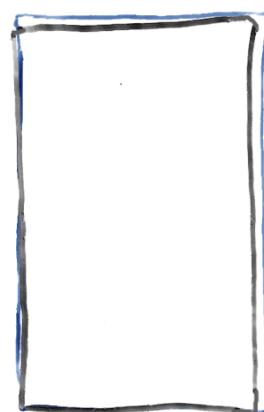
Prøve 18



Prøve 19



Prøve 20

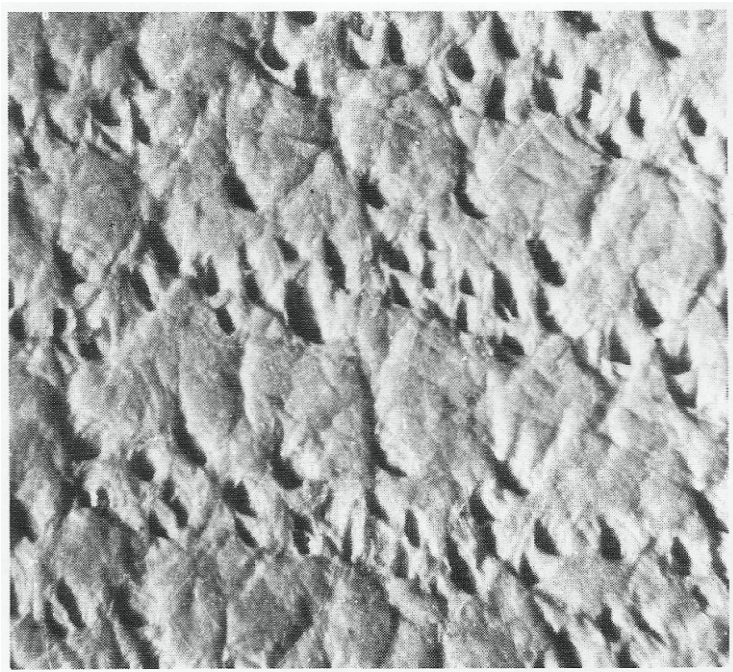


Prøve 21

Vedlegg IV: Oversikt over vektendring gjennom prosjektet

Prøve og behandling	Vanntrukket	Tørr	% fukttap	Gjenhydrert	% Økning gjenhydrert	Ferdig konserverv og klimatisert i 14 dager	% tap fra vanntrukket til ferdig	% økning fra tørr til ferdig
1. vanntrukket	2.74 g.	-	-	-	-	-	-	--
2. tørr	3.16 g.	0.99 g.	68.67	-	-	-	-	-
2. tørr	2.98 g.	0.82 g.	72.48	-	-	-	-	-
3. Vanlig konservering	3.14 g.	-	-	-	-	1.84 g.	41.40	-
4. Vanlig konservering	3.16 g.	-	-	-	-	1.78 g.	43.67	-
5. G H₂O	3.26 g.	0.91 g.	72.06	2.91 g.	219.8	1.74 g.	46.63	91.21
6. HCl	3.75 g.	1.02 g.	72.8	3.11 g.	205.0	1.90 g.	49.33	86.27
7. HCl	3.48 g.	0.92 g.	73.56	2.98 g.	224.0	1.83 g.	47.41	98.91
8. HCl	3.09 g.	-	-	2.99 g.	-	1.75 g.	43.37	-
9. NaOH	3.54 g.	0.92 g.	74.01	3.34 g.	263.0	1.78 g.	49.71	93.48
10. NaOH	2.64 g.	0.81 g.	69.32	2.50 g.	208.6	1.43 g.	45.83	76.54
11. NaOH	3.20 g.	-	-	3.05 g.	-	1.88 g.	41.25	-

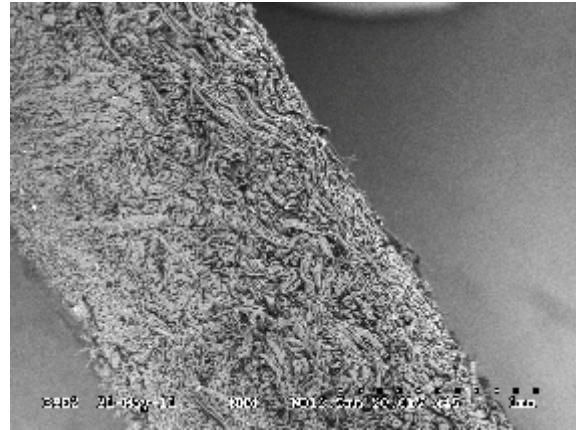
Vedlegg V: Referansebilder av narvmønster, sau. Hentet fra Haines (1981)



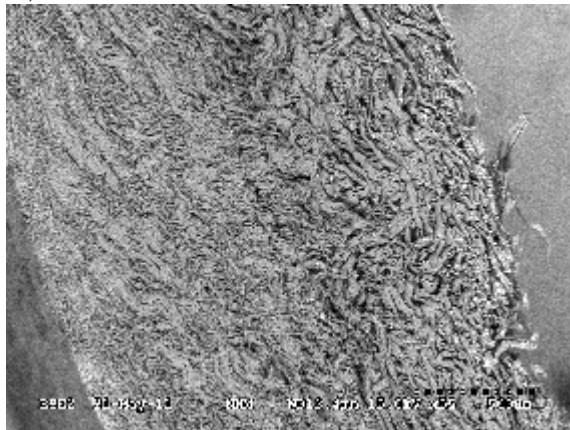
Vedlegg VI: SEM bilder



Prøve nr 1. Vantrukket ubehandlet



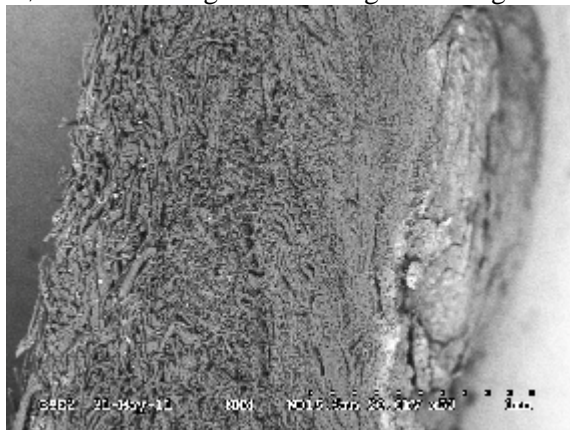
Prøve nr 2. Tørt ubehandlet



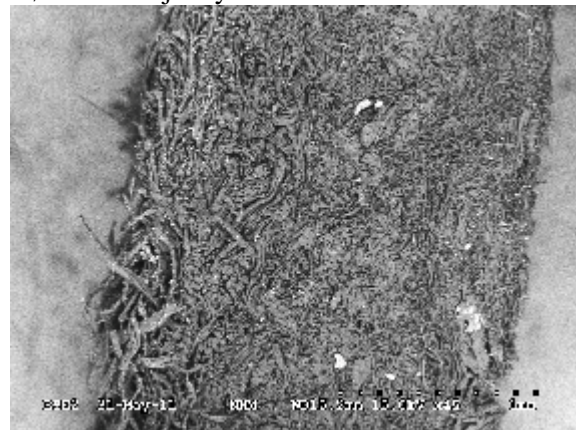
Prøve nr 4. Vanlig konserveringsbehandling



Prøve nr 5. Gjenhydrert med vann



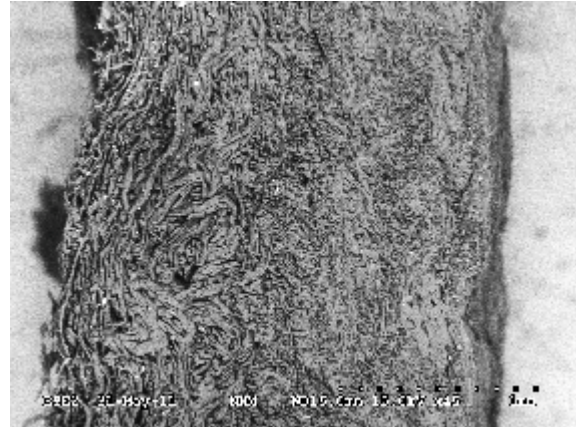
Prøve nr 6. Gjenhydrert med HCl, pH 3



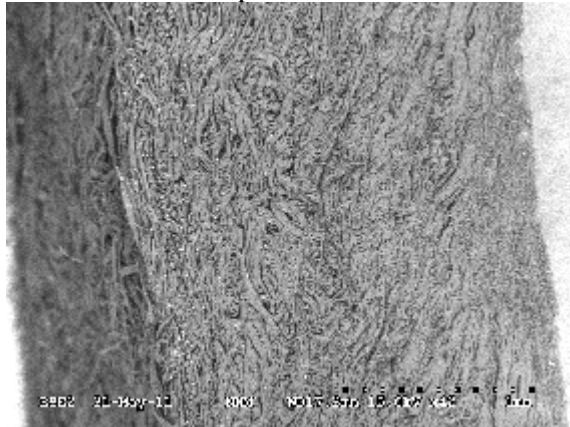
Prøve nr 7. Gjenhydrert med HCl, pH 2



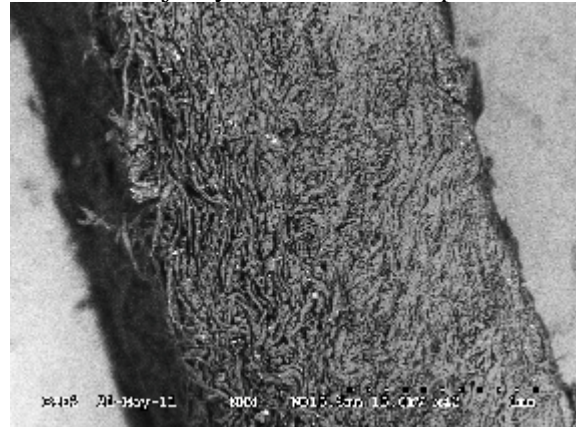
Prøve nr 8. Kontrollprøve, forsøk HCl



Prøve nr 9. Gjenhydrert med NaOH, pH 11



Prøve nr 10. Gjenhydrert med NaOH, pH 12

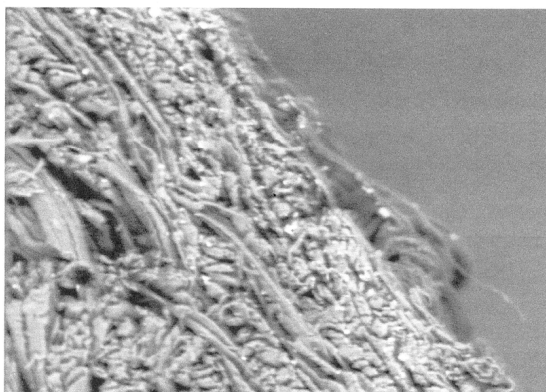


Prøve nr 11. Kontrollprøve, forsøk NaOH

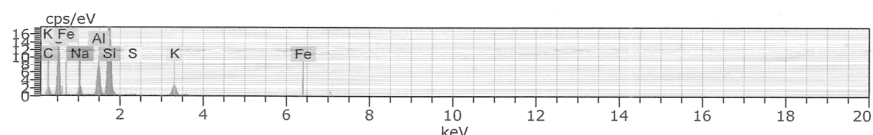
Figur. SEM bilder av lærprøvene. Tatt av Hans Jørgen Berg, NHM.

Vedlegg VII: SEM-EDS analyse på prøve 2.

Application Note Company / Department



1371Date:2011-05-31 11:24:29Image size:1200 x
900Mag:200xHV:20.0kV



27052011_03 lär 1333 Date:2011-05-31 11:25:04 HV:20.0kV Puls th.:5.45kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	Comp. C [wt.%]	norm. Comp. C [wt.%]	Comp. C [wt.%]	Error [wt.%]
C	6	K-series	27.42	15.09	21.27	CO2	55.31	100.47	7.0	
O	8	K-series	110.33	60.74	64.23		0.00	0.00	30.3	
Na	11	K-series	5.51	3.03	2.23	Na2O	4.09	7.43	0.4	
Al	13	K-series	10.07	5.54	3.48	Al2O3	10.48	19.03	0.5	
Si	14	K-series	22.10	12.17	7.33	SiO2	26.03	47.28	1.0	
S	16	K-series	0.53	0.29	0.15		0.29	0.53	0.0	
K	19	K-series	4.99	2.75	1.19	K2O	3.31	6.02	0.2	
Fe	26	K-series	0.70	0.38	0.12	FeO	0.49	0.90	0.1	
Total:			181.66	100.00	100.00					

Spectrum: 27052011_03 lär 1333

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
C	6	K-series	27.42	15.09	21.27	7.0
O	8	K-series	110.33	60.74	64.23	30.3
Na	11	K-series	5.51	3.03	2.23	0.4
Al	13	K-series	10.07	5.54	3.48	0.5
Si	14	K-series	22.10	12.17	7.33	1.0
S	16	K-series	0.53	0.29	0.15	0.0

2011-05-31

1. Page

Vedlegg VIII: Resultat av krympingstemperaturanalyse

Lærprøver	Nr.	T _{first}	T _s	T _e	T _{last}	ΔT _t	ΔT	
1. Vantrukket ubehandlet	1	63.1	73.2	78.0	80.0	16.9	4.8	
	2	62.0	70.0	76.5	79.0	17	6.5	
	3	61.6	69.2	75.0	80.7	19.1	5.8	
1. Vantrukket ubehandlet	1	49.4	56.0	64.9	69.0	19.6	8.9	
	2	51.7	56.1	61.8	66.9	15.2	5.7	
	3	49.4	57.2	62.5	71.4	22	5.3	
1. Vantrukket ubehandlet	1	59.9	66.5	68.0	72.6	12.7	1.5	
	2	62.0	65.3	67.9	72.3	10.3	2.6	
	3	54.1	63.1	66.3	70.0	15.9	3.2	
2. Tørt lær	1	58.9	69.4	73.9	78.8	19.9	4.5	
	2	59.3	66.1	72.5	77.5	18.2	6.4	
	3	61.1	67.0	72.4	77.5	16.4	5.4	
2. Tørt lær	1	57.3	64.4	71.2	73.5	16.2	6.8	
	2	56.3	67.0	73.4	74.8	18.5	6.4	
	3	56.0	64.9	72.0	73.9	17.9	7.1	
3. Vanlig kons.	1	63.7	73.0	77.6	80.8	17.1	4.6	
	2	66.9	73.3	78.5	80.4	13.5	5.2	
	3	65.4	72.5	77.1	79.8	14.4	4.6	
4. Vanlig kons.	1	56.3	65.0	71.1	75.0	18.7	6.1	
	2	59.1	69.5	73.4	78.8	19.7	3.9	
	3	57.5	66.1	73.7	79.0	21.5	7.6	
5. Gjenhydrert vann	1	55.4	60.6	69.2	75.5	20.1	8.6	
	2	62.4	67.2	73.4	79.0	16.6	6.2	
	3	54.7	59.2	68.2	72.5	17.8	9.0	
6. Gjenhydrert med HCl	1	51.4	77.7	82.2	83.8	32.4	4.5	
	2	62.4	76.1	78.4	84.8	22.4	2.3	
	3	67.3	74.6	80.5	81.0	13.7	5.9	
7. Gjenhydrert med HCl	1	53.7	60.3	67.3	70.9	17.2	7.0	
	2	55.4	62.4	66.5	68.5	13.1	4.1	
	3	55.6	61.6	68.2	72.0	16.4	6.6	
8. HCl	1	52.2	61.4	70.1	74.3	22.1	8.7	
	2	59.8	66.1	70.3	76.2	16.5	4.2	
	3	58.9	65.8	71.5	75.6	16.7	5.7	
9. Gjenhydrert med NaOH	1	60.6	79.2	82.5	83.6	23.0	3.3	
	2	51.9	76.6	81.1	84.9	33.0	4.5	
	3	64.1	73.4	80.2	83.9	19.8	6.8	
10. Gjenhydrert med NaOH	1	51.1	56.1	61.1	65.0	13.9	5.0	
	2	45.0	53.1	60.3	64.3	19.3	7.2	
	3	46.6	57.3	60.6	65.3	18.7	3.3	
11. NaOH	1	53.9	57.9	68.8	74.9	21.0	10.9	
	2	55.8	64.5	69.4	74.0	18.2	4.9	
	3	55.3	58.6	70.5	72.5	17.2	11.9	

Vedlegg IX: Grafisk fremstilling av resultatene fra krympingstemperaturanalyse.

